



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78071

Soichi YAMAZAKI, et al.

Appln. No.: 10/687,929

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 8325

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: October 20, 2003

For: TONER, FIXING DEVICE, AND IMAGE FORMING APPARATUS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

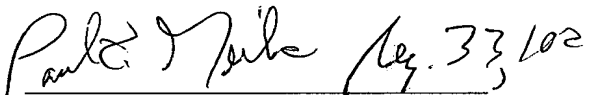
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

for 
Darryl Mexic
Registration No. 23,063

Enclosures: Japan 2002-305188
Japan 2003-203638

Date: March 22, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 8 日
Date of Application:

Soichi YAMAZAKI, et al. 10/687,929
TONER, FIXING DEVICE, AND IMAGE...
Darryl Mexic 202-293-7060
October 20, 2003
1 of 2

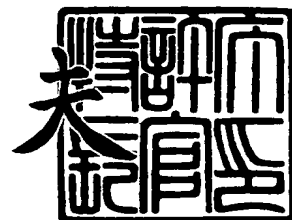
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 5 1 8 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 0 5 1 8 8]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 14P219

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 山崎 聡一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 村上 博之

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091292

【弁理士】

【氏名又は名称】 増田 達哉

【連絡先】 3595-3251

【選任した代理人】

【識別番号】 100091627

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝比 一夫

【連絡先】 3595-3251

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007593

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0015134

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー、定着装置および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂成分がポリエステル系樹脂を主とする材料で構成されたトナーであって、

前記ポリエステル系樹脂は、主としてブロック共重合体で構成されたブロックポリエステルと、前記ブロックポリエステルより結晶性の低い非晶性ポリエステルとを含み、

前記ブロックポリエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分とを縮合してなる結晶性ブロックと、前記結晶性ブロックより結晶性の低い非晶性ブロックとを有するものであり、

トナーの酸価が 8.0 KOHmg/g 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 前記ブロックポリエステルの融点は、前記非晶性ポリエステルの軟化点より高い請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 前記非晶性ポリエステルの構成するモノマー成分は、その 50 mol\% 以上が、前記ブロックポリエステルの非晶性ブロックを構成するモノマー成分と同一である請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記ブロックポリエステルと、前記非晶性ポリエステルとの配合比は、重量比で $5:95 \sim 45:55$ である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】 前記ブロックポリエステル中における前記結晶性ブロックの含有率は $5 \sim 60 \text{ mol\%}$ である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックを構成するジオール成分は、その 80 mol\% 以上が脂肪族ジオールである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックは、炭素数が $3 \sim 7$ の直鎖状の分子構造を有し、かつ、その両端に水酸基を有するものを、ジオール成分として含むものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分は、その 50 mol % 以上がテレフタル酸骨格を有するものである請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 前記ブロックポリエステルの前記非晶性ブロックを構成するジオール成分は、少なくともその一部が脂肪族ジオールである請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 前記ブロックポリエステルの前記非晶性ブロックを構成するジオール成分は、少なくともその一部が分岐鎖を有するものである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】 前記ブロックポリエステルの融点は、190℃以上である請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 前記ブロックポリエステルは、示差走査熱量分析による融点の吸熱ピークの測定を行ったときに求められる融解熱が 5 mJ / mg 以上である請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 前記ブロックポリエステルの重量平均分子量 M_w は、 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ である請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 前記ブロックポリエステルは、リニア型ポリマーである請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 15】 前記非晶性ポリエステルを構成するジカルボン酸成分は、その 80 mol % 以上がテレフタル酸骨格を有するものである請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】 前記非晶性ポリエステルの重量平均分子量 M_w は、 $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ である請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 前記非晶性ポリエステルは、リニア型ポリマーである請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 前記ブロックポリエステルと前記非晶性ポリエステルとが相溶している請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 トナー中における前記ポリエステル系樹脂の含有量が、50 ~ 98 wt % である請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】 外添剤が添加されている請求項 1 ないし 19 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 21】 前記外添剤として、負帯電性シリカを含む請求項 20 に記載のトナー。

【請求項 22】 前記外添剤として、正帯電性シリカを含む請求項 20 または 21 に記載のトナー。

【請求項 23】 前記正帯電性シリカの平均粒径が 30 ～ 100 nm である請求項 22 に記載のトナー。

【請求項 24】 前記正帯電性シリカは、アミノ基を有するシランカップリング剤で、シリカゲルを処理することにより得られたものである請求項 22 または 23 に記載のトナー。

【請求項 25】 前記外添剤のうち、トナー粒子の表面から遊離しているものの割合が 5 wt % 以下である請求項 20 ないし 23 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 26】 前記トナー粒子の表面から遊離している前記外添剤の少なくとも一部は、トナー粒子とは反対の極性に帯電するマイクロキャリアとして機能する請求項 25 に記載のトナー。

【請求項 27】 前記外添剤のトナー粒子への被覆率は、100 ～ 300 % である請求項 20 ないし 26 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 28】 前記外添剤の含有量が 4 wt % 以下である請求項 20 ないし 27 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 29】 下記式 (I) で表される平均円形度 R が 0.91 ～ 0.98 である請求項 1 ないし 28 のいずれかに記載のトナー。

$$R = L_0 / L_1 \cdots (I)$$

(ただし、式中、 L_1 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の周囲長、 L_0 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の面積に等しい面積の真円の周囲長を表す。)

【請求項 30】 トナーの平均粒径が 3 ～ 12 μm である請求項 1 ないし 29 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 1】 ワックスを含むものである請求項 1 ないし 3 0 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 2】 前記ワックスの含有量が 5 w t % 以下である請求項 3 1 に記載のトナー。

【請求項 3 3】 定着ローラと、
前記定着ローラに圧接される加圧ローラと、
前記定着ローラと前記加圧ローラとの接触部で形成される定着ニップ部を通過した記録媒体を前記定着ローラから剥離するための剥離部材とを有する定着装置で用いられる請求項 1 ないし 3 2 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 4】 前記定着装置は、前記記録媒体の送り速度が 0. 0 5 ~ 1 . 0 m / 秒のものである請求項 3 3 に記載のトナー。

【請求項 3 5】 前記剥離部材が前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラの軸方向に所定の長さを有する板状の部材である請求項 3 3 または 3 4 に記載のトナー。

【請求項 3 6】 前記定着装置は、前記剥離部材が前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に配設されたものである請求項 3 3 ないし 3 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 7】 前記剥離部材が前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラに近接して配設されている請求項 3 3 ないし 3 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 8】 前記定着装置は、前記定着ローラと前記加圧ローラとが略水平状態に配設されたものである請求項 3 3 ないし 3 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 3 9】 前記定着装置は、その運転時において、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップがほぼ一定になるように前記剥離部材が配設されたものである請求項 3 3 ないし 3 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 4 0】 前記剥離部材は、前記定着ローラの軸方向に沿って配設されたものであり、かつ、前記定着ニップ部の出口の形状に沿う形状を有するものである請求項 3 3 ないし 3 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 4 1】 前記定着ニップ部の出口の接線に対する、前記剥離部材の配置角度 θ_A は、前記定着ローラ側を+の角度、前記加圧ローラ側を-の角度としたとき、 $-5 \sim +20^\circ$ である請求項 3 3 ないし 4 0 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 4 2】 前記定着装置は、前記定着ローラおよび前記加圧ローラの軸方向に延在し、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、前記定着ローラおよび前記加圧ローラに近接して配設される前記剥離部材を備え、前記定着ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記定着ローラ表面で行い、前記加圧ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記加圧ローラの軸受表面で行うものである請求項 3 3 ないし 4 1 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 4 3】 前記定着装置は、前記加圧ローラの軸方向長さが前記定着ローラのそれよりも短く、その空いたスペースに前記軸受が設けられたものである請求項 4 2 に記載のトナー。

【請求項 4 4】 前記定着装置は、前記定着ローラの軸方向の端部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_2 [μm] が、前記定着ローラの軸方向の中央部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_1 [μm] より大きいものである請求項 3 3 ないし 4 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 4 5】 請求項 1 ないし 4 4 のいずれかに記載のトナーを記録媒体に定着させることを特徴とする定着装置。

【請求項 4 6】 請求項 1 ないし 3 2 のいずれかに記載のトナーを記録媒体に定着させるための定着装置であって、

定着ローラと、

前記定着ローラに圧接される加圧ローラと、

前記定着ローラと前記加圧ローラとの接触部で形成される定着ニップ部を通過した記録媒体を前記定着ローラから剥離するための剥離部材とを有することを特徴とする定着装置。

【請求項 4 7】 前記記録媒体の送り速度が $0.05 \sim 1.0$ m/秒である請求項 4 6 に記載の定着装置。

【請求項 48】 前記剥離部材は、前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラの軸方向に所定の長さを有する板状の部材である請求項 46 または 47 に記載の定着装置。

【請求項 49】 前記剥離部材は、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に配設されたものである請求項 46 ないし 48 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 50】 前記剥離部材は、前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラに近接して配設されている請求項 46 ないし 49 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 51】 前記定着ローラと前記加圧ローラとが略水平状態に配設されている請求項 46 ないし 50 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 52】 運転時において、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップがほぼ一定になるように前記剥離部材が配設されている請求項 46 ないし 51 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 53】 前記剥離部材は、前記定着ローラの軸方向に沿って配設されたものであり、かつ、前記定着ニップ部の出口の形状に沿う形状を有するものである請求項 46 ないし 52 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 54】 前記定着ニップ部の出口の接線に対する、前記剥離部材の配置角度 θ_A は、前記定着ロール側を＋の角度、前記加圧ロール側を－の角度としたとき、 $-5 \sim +20^\circ$ である請求項 46 ないし 53 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 55】 前記定着ローラおよび前記加圧ローラの軸方向に延在し、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、前記定着ローラおよび前記加圧ローラに近接して配設される前記剥離部材を備え、前記定着ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記定着ローラ表面で行い、前記加圧ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記加圧ローラの軸受表面で行う請求項 46 ないし 54 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 56】 前記加圧ローラの軸方向長さが前記定着ローラのそれよりも短く、その空いたスペースに前記軸受が設けられたものである請求項 55 に記

載の定着装置。

【請求項 5 7】 前記定着ローラの軸方向の端部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ $G 2$ [μm] が、前記定着ローラの軸方向の中央部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ $G 1$ [μm] より大きい請求項 4 6 ないし 5 6 のいずれかに記載の定着装置。

【請求項 5 8】 請求項 4 5 ないし 5 7 のいずれかに記載の定着装置を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナー、定着装置および画像形成装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法としては、多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成する工程（露光工程）と、該潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、紙等の転写材（記録媒体）にトナー画像を転写する転写工程と、定着ローラを用いた加熱等により、前記トナー画像を定着する定着工程とを有している。

【0 0 0 3】

上記のような電子写真法に用いられるトナーは、通常、主成分である樹脂（以下、単に「樹脂」ともいう。）と、着色剤とを含む材料で構成されている。

【0 0 0 4】

トナーを構成する樹脂としては、ポリエステル樹脂が広く用いられている。ポリエステル樹脂は、最終的に得られるトナーの弾性率、帯電性等の特性を制御し易いという特徴を有している。

【0 0 0 5】

このようなトナーにおいては、ポリエステル樹脂を構成するジオール成分として、ビスフェノール A 類のような芳香族ジオールが一般に用いられてきた（例えば、特許文献 1 参照）。

【0006】

しかしながら、このようなジオール成分で構成されたポリエステルは、摩擦係数が比較的大きく、また、機械的ストレスに弱いため、現像機内等において粒子破壊を起こし易く、帯電不良、機内汚染、定着性低下等の問題を発生する場合があった。

【0007】

また、ビスフェノール A 類のような芳香族ジオールを用いずに、脂肪族ジオールで構成されたポリエステルを用いたトナーも知られている（例えば、特許文献 2 参照）。このものは、ポリエステル樹脂として、脂肪族ジオールとカルボン酸類を縮合してなるブロックと、脂環族ジオールとカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に有するポリエステルブロック共重合体を用いたものである。しかしながら、このようなトナーでは、十分な定着性（定着強度）を確保することが可能な温度領域が狭くなるという問題点を有していた。

【0008】

【特許文献 1】

特開昭 57-109825 号公報（第 1 頁第 1～27 行目）

【特許文献 2】

特開 2001-324832 号公報（第 2 頁第 1～13 行目）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、機械的ストレスに強く（十分な物理的安定性を有し）、かつ、幅広い温度領域で十分な定着性（定着強度）を確保することが可能なトナーを提供すること、また、当該トナーを好適に適用できる定着装置、画像形成装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（1）～（58）の本発明により達成される。

【0011】

（1） 樹脂成分がポリエステル系樹脂を主とする材料で構成されたトナーで

あって、

前記ポリエステル系樹脂は、主としてブロック共重合体で構成されたブロックポリエステルと、前記ブロックポリエステルより結晶性の低い非晶性ポリエステルとを含み、

前記ブロックポリエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分とを縮合してなる結晶性ブロックと、前記結晶性ブロックより結晶性の低い非晶性ブロックとを有するものであり、

トナーの酸価が 8.0 KOHmg/g 以下であることを特徴とするトナー。

【0012】

(2) 前記ブロックポリエステルの融点は、前記非晶性ポリエステルの軟化点より高い上記(1)に記載のトナー。

【0013】

(3) 前記非晶性ポリエステルを構成するモノマー成分は、その 50 mol %以上が、前記ブロックポリエステルの非晶性ブロックを構成するモノマー成分と同一である上記(1)または(2)に記載のトナー。

【0014】

(4) 前記ブロックポリエステルと、前記非晶性ポリエステルとの配合比は、重量比で $5:95 \sim 45:55$ である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のトナー。

【0015】

(5) 前記ブロックポリエステル中における前記結晶性ブロックの含有率は $5 \sim 60 \text{ mol}$ %である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のトナー。

【0016】

(6) 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックを構成するジオール成分は、その 80 mol %以上が脂肪族ジオールである上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のトナー。

【0017】

(7) 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックは、炭素数が $3 \sim 7$ の直鎖状の分子構造を有し、かつ、その両端に水酸基を有するものを、ジオール

成分として含むものである上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載のトナー。

【0018】

(8) 前記ブロックポリエステルの前記結晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分は、その 50 mol % 以上がテレフタル酸骨格を有するものである上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載のトナー。

【0019】

(9) 前記ブロックポリエステルの前記非晶性ブロックを構成するジオール成分は、少なくともその一部が脂肪族ジオールである上記 (1) ないし (8) のいずれかに記載のトナー。

【0020】

(10) 前記ブロックポリエステルの前記非晶性ブロックを構成するジオール成分は、少なくともその一部が分岐鎖を有するものである上記 (1) ないし (9) のいずれかに記載のトナー。

【0021】

(11) 前記ブロックポリエステルの融点は、190℃以上である上記 (1) ないし (10) のいずれかに記載のトナー。

【0022】

(12) 前記ブロックポリエステルは、示差走査熱量分析による融点の吸熱ピークの測定を行ったときに求められる融解熱が 5 mJ / mg 以上である上記 (1) ないし (11) のいずれかに記載のトナー。

【0023】

(13) 前記ブロックポリエステルの重量平均分子量 M_w は、 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ である上記 (1) ないし (12) のいずれかに記載のトナー。

【0024】

(14) 前記ブロックポリエステルは、リニア型ポリマーである上記 (1) ないし (13) のいずれかに記載のトナー。

【0025】

(15) 前記非晶性ポリエステルを構成するジカルボン酸成分は、その 80 mol % 以上がテレフタル酸骨格を有するものである上記 (1) ないし (14)

のいずれかに記載のトナー。

【0026】

(16) 前記非晶性ポリエステル¹の重量平均分子量 M_w は、 $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ である上記(1)ないし(15)のいずれかに記載のトナー。

【0027】

(17) 前記非晶性ポリエステルは、リニア型ポリマーである上記(1)ないし(16)のいずれかに記載のトナー。

【0028】

(18) 前記ブロックポリエステルと前記非晶性ポリエステルとが相溶している上記(1)ないし(17)のいずれかに記載のトナー。

【0029】

(19) トナー中における前記ポリエステル系樹脂の含有量が、50～98 wt %である上記(1)ないし(18)のいずれかに記載のトナー。

【0030】

(20) 外添剤が添加されている上記(1)ないし(19)のいずれかに記載のトナー。

【0031】

(21) 前記外添剤として、負帯電性シリカを含む上記(20)に記載のトナー。

【0032】

(22) 前記外添剤として、正帯電性シリカを含む上記(20)または(21)に記載のトナー。

【0033】

(23) 前記正帯電性シリカの平均粒径が30～100 nmである上記(22)に記載のトナー。

【0034】

(24) 前記正帯電性シリカは、アミノ基を有するシランカップリング剤で、シリカゲルを処理することにより得られたものである上記(22)または(23)に記載のトナー。

【0035】

(25) 前記外添剤のうち、トナー粒子の表面から遊離しているものの割合が5wt%以下である上記(20)ないし(23)のいずれかに記載のトナー。

【0036】

(26) 前記トナー粒子の表面から遊離している前記外添剤の少なくとも一部は、トナー粒子とは反対の極性に帯電するマイクロキャリアとして機能する上記(25)に記載のトナー。

【0037】

(27) 前記外添剤のトナー粒子への被覆率は、100～300%である上記(20)ないし(26)のいずれかに記載のトナー。

【0038】

(28) 前記外添剤の含有量が4wt%以下である上記(20)ないし(27)のいずれかに記載のトナー。

【0039】

(29) 下記式(I)で表される平均円形度Rが0.91～0.98である上記(1)ないし(28)のいずれかに記載のトナー。

$$R = L_0 / L_1 \cdots (I)$$

(ただし、式中、 L_1 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の周囲長、 L_0 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の面積に等しい面積の真円の周囲長を表す。)

【0040】

(30) トナーの平均粒径が3～12 μm である上記(1)ないし(29)のいずれかに記載のトナー。

【0041】

(31) ワックスを含むものである上記(1)ないし(30)のいずれかに記載のトナー。

【0042】

(32) 前記ワックスの含有量が5wt%以下である上記(31)に記載のトナー。

【0043】

(33) 定着ローラと、

前記定着ローラに圧接される加圧ローラと、

前記定着ローラと前記加圧ローラとの接触部で形成される定着ニップ部を通過した記録媒体を前記定着ローラから剥離するための剥離部材とを有する定着装置で用いられる上記(1)ないし(32)のいずれかに記載のトナー。

【0044】

(34) 前記定着装置は、前記記録媒体の送り速度が0.05～1.0m/秒のものである上記(33)に記載のトナー。

【0045】

(35) 前記剥離部材が前記定着ローラおよび/または前記加圧ローラの軸方向に所定の長さを有する板状の部材である上記(33)または(34)に記載のトナー。

【0046】

(36) 前記定着装置は、前記剥離部材が前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に配設されたものである上記(33)ないし(35)のいずれかに記載のトナー。

【0047】

(37) 前記剥離部材が前記定着ローラおよび/または前記加圧ローラに近接して配設されている上記(33)ないし(36)のいずれかに記載のトナー。

【0048】

(38) 前記定着装置は、前記定着ローラと前記加圧ローラとが略水平状態に配設されたものである上記(33)ないし(37)のいずれかに記載のトナー。

【0049】

(39) 前記定着装置は、その運転時において、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップがほぼ一定になるように前記剥離部材が配設されたものである上記(33)ないし(38)のいずれかに記載のトナー。

【0050】

(40) 前記剥離部材は、前記定着ローラの軸方向に沿って配設されたものであり、かつ、前記定着ニップ部の出口の形状に沿う形状を有するものである上記(33)ないし(39)のいずれかに記載のトナー。

【0051】

(41) 前記定着ニップ部の出口の接線に対する、前記剥離部材の配置角度 θ_A は、前記定着ロール側を+の角度、前記加圧ロール側を-の角度としたとき、 $-5 \sim +20^\circ$ である上記(33)ないし(40)のいずれかに記載のトナー。

【0052】

(42) 前記定着装置は、前記定着ローラおよび前記加圧ローラの軸方向に延在し、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、前記定着ローラおよび前記加圧ローラに近接して配設される前記剥離部材を備え、前記定着ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記定着ローラ表面で行い、前記加圧ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記加圧ローラの軸受表面で行うものである上記(33)ないし(41)のいずれかに記載のトナー。

【0053】

(43) 前記定着装置は、前記加圧ローラの軸方向長さが前記定着ローラのそれよりも短く、その空いたスペースに前記軸受が設けられたものである上記(42)に記載のトナー。

【0054】

(44) 前記定着装置は、前記定着ローラの軸方向の端部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_2 [μm]が、前記定着ローラの軸方向の中央部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_1 [μm]より大きいものである上記(33)ないし(43)のいずれかに記載のトナー。

【0055】

(45) 上記(1)ないし(44)のいずれかに記載のトナーを記録媒体に定着させることを特徴とする定着装置。

【0056】

(46) 上記(1)ないし(32)のいずれかに記載のトナーを記録媒体に定着させるための定着装置であって、

定着ローラと、

前記定着ローラに圧接される加圧ローラと、

前記定着ローラと前記加圧ローラとの接触部で形成される定着ニップ部を通過した記録媒体を前記定着ローラから剥離するための剥離部材とを有することを特徴とする定着装置。

【0057】

(47) 前記記録媒体の送り速度が0.05～1.0m/秒である上記(46)に記載の定着装置。

【0058】

(48) 前記剥離部材は、前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラの軸方向に所定の長さを有する板状の部材である上記(46)または(47)に記載の定着装置。

【0059】

(49) 前記剥離部材は、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に配設されたものである上記(46)ないし(48)のいずれかに記載の定着装置。

【0060】

(50) 前記剥離部材は、前記定着ローラおよび／または前記加圧ローラに近接して配設されている上記(46)ないし(49)のいずれかに記載の定着装置。

【0061】

(51) 前記定着ローラと前記加圧ローラとが略水平状態に配設されている上記(46)ないし(50)のいずれかに記載の定着装置。

【0062】

(52) 運転時において、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップがほぼ一定になるように前記剥離部材が配設されている上記(46)ないし(51)のいずれかに記載の定着装置。

【0063】



(53) 前記剥離部材は、前記定着ローラの軸方向に沿って配設されたものであり、かつ、前記定着ニップ部の出口の形状に沿う形状を有するものである上記(46)ないし(52)のいずれかに記載の定着装置。

【0064】

(54) 前記定着ニップ部の出口の接線に対する、前記剥離部材の配置角度 θ_A は、前記定着ロール側を+の角度、前記加圧ロール側を-の角度としたとき、 $-5 \sim +20^\circ$ である上記(46)ないし(53)のいずれかに記載の定着装置。

【0065】

(55) 前記定着ローラおよび前記加圧ローラの軸方向に延在し、前記定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、前記定着ローラおよび前記加圧ローラに近接して配設される前記剥離部材を備え、前記定着ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記定着ローラ表面で行い、前記加圧ローラ側の前記剥離部材の位置決めを前記加圧ローラの軸受表面で行う上記(46)ないし(54)のいずれかに記載の定着装置。

【0066】

(56) 前記加圧ローラの軸方向長さが前記定着ローラのそれよりも短く、その空いたスペースに前記軸受が設けられたものである上記(55)に記載の定着装置。

【0067】

(57) 前記定着ローラの軸方向の端部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_2 [μm]が、前記定着ローラの軸方向の中央部付近における、前記定着ローラと前記剥離部材とのギャップ G_1 [μm]より大きい上記(46)ないし(56)のいずれかに記載の定着装置。

【0068】

(58) 上記(45)ないし(57)のいずれかに記載の定着装置を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【0069】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のトナー、定着装置および画像形成装置の好適な実施形態について、添付図面を参照しつつ詳細に説明する。まず、本発明のトナーについて説明する。

【0070】

図1は、本発明のトナーの製造に用いる混練機、冷却機の構成の一例を模式的に示す縦断面図、図2は、ブロックポリエステルについて示差走査熱量分析を行ったときに得られる、ブロックポリエステルの融点付近での示差走査熱量分析曲線のモデル図、図3は、軟化点解析用フローチャート、図4は、トナー中に含まれるトナー粒子から遊離したルチルアナターゼ型の酸化チタンの量を測定する方法を説明するための図である。以下、図1中、左側を「基端」、右側を「先端」として説明する。

【0071】

本発明のトナーは、少なくとも、主成分としての樹脂（以下、単に「樹脂」ともいう）を含むものである。

【0072】

以下、本発明のトナーの構成材料、製造方法の一例について説明する。

【構成材料】

本発明のトナーは、少なくとも、主成分としての樹脂（以下、単に「樹脂」ともいう）を含む原料5を用いて製造することができる。

【0073】

以下、本発明のトナーの製造に用いられる原料5の各成分について説明する。

1. 樹脂（バインダー樹脂）

本発明においては、樹脂（バインダー樹脂）は、主として、ポリエステル系樹脂で構成されたものである。樹脂中におけるポリエステル系樹脂の含有量は、50wt%以上であるのが好ましく、80wt%以上であるのがより好ましい。

【0074】

ポリエステル系樹脂は、少なくとも、以下で説明するようなブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとを含むものである。このように、本発明は、ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとを併用する点に特徴を有する。

【0075】

1-1. ブロックポリエステル

ブロックポリエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分とを縮合してなる結晶性ブロックと、前記結晶性ブロックより結晶性の低い非晶性ブロックとを有するブロック共重合体で構成されたものである。

【0076】

①結晶性ブロック

結晶性ブロックは、非晶性ブロックや非晶性ポリエステルに比べて、高い結晶性を有している。すなわち、分子配列構造が、非晶性ブロックや非晶性ポリエステルに比べて強固で安定したものである。このため、結晶性ブロックは、トナー全体としての強度を向上させるのに寄与する。その結果、最終的に得られるトナーは、機械的ストレスに強く、耐久性、保存性に優れたものとなる。

【0077】

ところで、結晶性の高い樹脂は、一般に、結晶性の低い樹脂に比べて、いわゆるシャープメルト性を有している。すなわち、結晶性の高い樹脂は、示差走査熱量分析(DSC)による融点の吸熱ピークの測定を行ったとき、結晶性の低い樹脂に比べて、吸熱ピークがシャープな形状として現れる性質を有している。

【0078】

一方、結晶性ブロックは、上述したように、結晶性の高いものである。したがって、結晶性ブロックは、ブロックポリエステルにシャープメルト性を付与する機能を有する。このため、本発明のトナーは、後述する非晶性ポリエステルが十分に軟化するような、比較的高い温度(ブロックポリエステルの融点付近の温度)においても、優れた形状の安定性を保持することができる。したがって、本発明のトナーは、幅広い温度領域で十分な定着性(定着強度)を発揮することができる。

【0079】

また、このような結晶性ブロックを、ブロックポリエステルが有しているため、本発明においては、後述する熱球形化処理を効率良く(短時間で)行うことが可能となり、最終的に得られるトナー粒子の円形度を特に優れたもの(真円に近

い形状のもの) にすることができる。

【0080】

以下、結晶性ブロックを構成する成分について説明する。

結晶性ブロックを構成するジオール成分としては、水酸基を2個有するものであればよいが、例えば、芳香環構造を有する芳香族ジオールや、芳香環構造を有さない脂肪族ジオール等が挙げられる。芳香族ジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられ、また、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール)、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状ジオール類、または2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の環状ジオール類等が挙げられる。

【0081】

このように、結晶性ブロックを構成するジオール成分は、特に限定されないが、少なくともその一部が脂肪族ジオールであるのが好ましく、その80mol%以上が脂肪族ジオールであるのがより好ましく、その90mol%以上が脂肪族ジオールであるのがさらに好ましい。これにより、ブロックポリエステル(結晶性ブロック)の結晶性を特に高いものとすることができ、上述した効果がさらに

顕著なものとなる。

【0082】

また、結晶性ブロックを構成するジオール成分は、炭素数が3～7の直鎖状の分子構造を有し、その両端に水酸基を有するもの（一般式： $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ で表されるジオール（ただし、 $n=3\sim 7$ ））を含むのが好ましい。このようなジオール成分が含まれることにより、結晶性が向上し、摩擦係数が低下するため、機械的ストレスに強く、耐久性や保存性に特に優れたものとなる。このようなジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられるが、この中でも1, 4-ブタンジオールが好ましい。1, 4-ブタンジオールを含むことにより、前述した効果は特に顕著なものとなる。

【0083】

結晶性ブロックを構成するジオール成分として1, 4-ブタンジオールを含む場合、結晶性ブロックを構成するジオールの50mol%以上が1, 4-ブタンジオールであるのがより好ましく、その80mol%以上が1, 4-ブタンジオールであるのがさらに好ましい。これにより、前述した効果はさらに顕著なものとなる。

【0084】

結晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分としては、2価のカルボン酸またはその誘導体（例えば、酸無水物、低級アルキルエステル等）等を用いることができ、例えば、o-フタル酸（フタル酸）、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの誘導体（例えば、無水物、低級アルキルエステル等）等が挙げられる。

【0085】

このように、結晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分は、特に限定されないが、少なくともその一部がテレフタル酸骨格を有するものであるのが好ましく、その50mol%以上がテレフタル酸骨格を有するものであるのがより好まし

く、その 80 mol % 以上がテレフタル酸骨格を有するものであるのがさらに好ましい。これにより、最終的に得られるトナーは、トナーとして求められる各種特性のバランスが特に優れたものとなる。ただし、ここでの「ジカルボン酸成分」は、ブロックポリエステルとしたときのジカルボン酸成分のことを指し、ブロックポリエステルを調整する（結晶性ブロックを形成する）際には、当該ジカルボン酸成分そのものや、その酸無水物、低級アルキルエステル等の誘導体を用いることができるものとする。

【0086】

ブロックポリエステル中における結晶性ブロックの含有率は、特に限定されないが、5～60 mol % であるのが好ましく、10～40 mol % であるのがより好ましい。結晶性ブロックの含有率が前記下限値未満であると、ブロックポリエステルの含有量等によっては、上述したような結晶性ブロックを有することによる効果が十分に発揮されない可能性がある。一方、結晶性ブロックの含有率が前記上限値を超えると、相対的に非晶性ブロックの含有率が低下するため、ブロックポリエステルと、後述する非晶性ポリエステルとの相溶性が低下する可能性がある。

【0087】

なお、結晶性ブロックは、上記のようなジオール成分、ジカルボン酸成分以外の成分（例えば 3 価以上のアルコール成分や 3 価以上のカルボン酸成分等）を含むものであってもよい。

【0088】

②非晶性ブロック

非晶性ブロックは、前述した結晶性ブロックに比べて結晶性が低い。また、後述する非晶性ポリエステルも、結晶性ブロックに比べて結晶性が低い。すなわち、非晶性ブロックは、後述する非晶性ポリエステルと同様に、結晶性ブロックに比べて結晶性が低い。

【0089】

ところで、ブレンド樹脂においては、一般に、結晶性が大きく異なる樹脂同士は相溶し難く、結晶性の差が小さい樹脂同士は相溶し易い。したがって、ブロッ

クポリエステルが非晶性ブロックを有することにより、ブロックポリエステルと、後述する非晶性ポリエステルとの相溶性（分散性）が高まる。その結果、最終的に得られるトナーにおいて、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとが、相分離（特に、マクロ相分離）するのを効果的に防止することができ、ブロックポリエステルの利点と非晶性ポリエステルの利点とを十分かつ安定的に発揮させることができる。

【0090】

以下、非晶性ブロックを構成する成分について説明する。

非晶性ブロックを構成するジオール成分としては、水酸基を2個有するものであればよいが、例えば、芳香環構造を有する芳香族ジオールや、芳香環構造を有さない脂肪族ジオール等が挙げられる。芳香族ジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられ、また、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状ジオール類、または2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の環状ジオール類等が挙げられる。

【0091】

このように、非晶性ブロックを構成するジオール成分は、特に限定されないが、少なくともその一部が脂肪族ジオールであるのが好ましく、その50mol%以上が脂肪族ジオールであるのがより好ましい。これにより、より靱性に優れた（耐折り曲げ性に優れた）定着画像が得られるという効果が得られる。

【0092】

また、非晶性ブロックを構成するジオール成分は、少なくともその一部が分岐鎖（側鎖）を有するものであるのが好ましく、その30mol%以上が分岐鎖を有するものであるのがより好ましい。これにより、規則配列を抑制し、結晶性を低下させ、透明性も向上するという効果が得られる。

【0093】

非晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分としては、2価のカルボン酸またはその誘導体（例えば、酸無水物、低級アルキルエステル等）等を用いることができ、例えば、*o*-フタル酸（フタル酸）、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの誘導体（例えば、無水物、低級アルキルエステル等）等が挙げられる。

【0094】

このように、非晶性ブロックを構成するジカルボン酸成分は、特に限定されないが、少なくともその一部がテレフタル酸骨格を有するものであるのが好ましく、その80mol%以上がテレフタル酸骨格を有するものであるのがより好ましい。これにより、最終的に得られるトナーは、トナーとして求められる各種特性のバランスが特に優れたものとなる。ただし、ここでの「ジカルボン酸成分」は、ブロックポリエステルとしたときのジカルボン酸成分のことを指し、ブロックポリエステルを調整する（非晶性ブロックを形成する）際には、当該ジカルボン酸成分そのものや、その酸無水物、低級アルキルエステル等の誘導体を用いることができるものとする。

【0095】

なお、非晶性ブロックは、上記のようなジオール成分、ジカルボン酸成分以外

の成分（例えば3価以上のアルコール成分や3価以上のカルボン酸成分等）を含むものであってもよい。

【0096】

上記のような結晶性ブロック、非晶性ブロックを有するブロックポリエステルの平均分子量（重量平均分子量） M_w は、特に限定されないが、 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ であるのが好ましく、 $1.2 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ であるのがより好ましい。平均分子量 M_w が前記下限値未満であると、最終的に得られるトナーの機械的強度が低下し、十分な耐久性（保存性）が得られない可能性がある。また、平均分子量 M_w が小さすぎると、トナーの定着時に凝集破壊を起こし易くなり、耐オフセット性が低下する傾向を示す。一方、平均分子量 M_w が前記上限値を超えると、トナーの定着時に粒界破壊を起こし易くなり、紙等の転写材（記録媒体）への濡れ性も低下し、定着に要する熱量も大きくなる。

【0097】

ブロックポリエステルのガラス転移点 T_g は、特に限定されないが、 $50 \sim 75^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $55 \sim 70^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。ガラス転移点が前記下限値未満であると、トナーの保存性（耐熱性）が低下し、使用環境等によっては、トナー粒子間での融着が発生する場合がある。一方、ガラス転移点が前記上限値を超えると、低温定着性や透明性が低下する。また、ガラス転移点が高すぎると、後述するような熱球形化処理の効果が十分に発揮されない可能性がある。なお、ガラス転移点は、JIS K 7121に準拠して測定することができる。

【0098】

ブロックポリエステルの軟化点 $T_{1/2}$ は、特に限定されないが、 $90 \sim 160^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。軟化点が前記下限値未満であると、トナーとしての保存性が低下し、十分な耐久性が得られない可能性がある。また、軟化点が低すぎると、トナーの定着時に凝集破壊を起こし易くなり、耐オフセット性が低下する傾向を示す。一方、軟化点が前記上限値を超えると、トナーの定着時に粒界破壊を起こし易くなり、紙等の転写材（記録媒体）への濡れ性も低下し、定着に要する熱量も大きくなる。なお、軟化点

$T_{1/2}$ は、例えば、フローテストを用い、サンプル量: 1 g、ダイ孔径: 1 mm、ダイ長さ: 1 mm、荷重: 20 kgf、予熱時間: 300 秒、測定開始温度: 50℃、昇温速度: 5℃/分という条件で測定したときに得られる、図 3 に示すような解析用フローチャートの $h/2$ に相当するフロー曲線上の点の温度として求めることができる。

【0099】

ブロックポリエステルの融点 T_m (後述する示差走査式熱量分析による融点の吸熱ピークの測定を行ったときのピークの中心値 T_{mp}) は、特に限定されないが、190℃以上であるのが好ましく、190~230℃であるのがより好ましい。融点が190℃未満であると、耐オフセット性の向上等の効果が十分に得られない可能性がある。また、融点が高すぎると、後述する混練工程等において、材料温度を比較的高い温度にしなければならない。その結果、樹脂材料のエステル交換反応が進行しやすくなり、樹脂設計を最終的に得られるトナーに十分に反映させることが困難になる場合がある。なお、融点は、例えば、示差走査熱量分析 (DSC) による吸熱ピークの測定により求めることができる。

【0100】

また、最終的に得られるトナーが、後述するような定着ローラを有する定着装置で用いられるものである場合、ブロックポリエステルの融点 (後述する示差走査式熱量分析による融点の吸熱ピークの測定を行ったときのピークの中心値 T_{mp}) を $T_m(B)$ [℃]、定着ローラの表面の標準設定温度を T_{fix} [℃] としたとき、 $T_{fix} \leq T_m(B) \leq (T_{fix} + 100)$ の関係を満足するのが好ましく、 $(T_{fix} + 10) \leq T_m(B) \leq (T_{fix} + 70)$ の関係を満足するのがより好ましく、 $(T_{fix} + 10) \leq T_m(B) \leq (T_{fix} + 50)$ の関係を満足するのがさらに好ましい。これにより、後述する定着装置の定着ローラへのトナーの付着を効果的に防止することができる。また、ブロックポリエステルは、前述したように適度な大きさの結晶を作りやすい性質を有しているため、記録媒体へのトナーの定着後にも、安定性、耐久性を維持することができる。特に、本発明では、ブロックポリエステルを後述する非晶性ポリエステルと組み合わせるため、定着時に、後述する非晶性ポリエステルが十分に軟化す

ることができる。このため、記録媒体へのトナーの定着性（定着強度）を十分に高めることができ、さらに、トナーの低温定着性も優れたものとなる。また、ブロックポリエステルは、高硬度な結晶を作りやすいものであるため、トナーは、定着後の安定性にも優れたものとなる。

【0101】

また、ブロックポリエステルの融点は、後述する非晶性ポリエステルの軟化点より高いのが好ましい。これにより、最終的に得られるトナーの形状の安定性が向上し、機械的ストレスに対し、特に優れた安定性を示すものとなる。また、ブロックポリエステルの融点が後述する非晶性ポリエステルの軟化点より高いと、例えば、後述する熱球形化処理において、ブロックポリエステルにより、トナー製造用粉末の形状の安定性をある程度確保しつつ、非晶性ポリエステルを十分に軟化させることができる。その結果、熱球形化処理を効率良く行うことができ、比較的容易に、最終的に得られるトナー（トナー粒子）の円形度を比較的高いものとすることができる。

【0102】

ところで、前述したように、本発明で用いるブロックポリエステルは、結晶性の高い結晶性ブロックを有しているため、比較的結晶性の低い樹脂材料（例えば、後述する非晶性ポリエステル等）に比べて、いわゆるシャープメルト性を有している。

【0103】

結晶性を表す指標としては、例えば、示差走査熱量分析（DSC）による融点の吸熱ピークの測定を行ったときのピークを中心値を T_{mp} [°C]、ショルダーピーク値を T_{ms} [°C] としたときに、 $\Delta T = T_{mp} - T_{ms}$ で表される ΔT 値等が挙げられる（図2参照）。この ΔT 値が小さいほど結晶性が高い。

【0104】

ブロックポリエステルの ΔT 値は、50°C以下であるのが好ましく、20°C以下であるのがより好ましい。 T_{mp} [°C]、 T_{ms} [°C] の測定条件は特に限定されないが、例えば、試料となるブロックポリエステルを、昇温速度：10°C/分で200°Cまで昇温し、さらに、降温速度：10°C/分で降温した後、昇温速

度：10℃／分で昇温して測定することができる。

【0105】

また、ブロックポリエステルは、後述する非晶性ポリエステルより結晶性が高い。したがって、非晶性ポリエステルの ΔT 値を ΔT_A [℃]、ブロックポリエステルの ΔT 値を ΔT_B [℃] としたとき、 $\Delta T_A > \Delta T_B$ の関係を満足する。特に、本発明では、 $\Delta T_A - \Delta T_B > 10$ の関係を満足するのが好ましく、 $\Delta T_A - \Delta T_B > 30$ の関係を満足するのがより好ましい。このような関係を満足することにより、上述した効果はより顕著なものとなる。ただし、非晶性ポリエステルの結晶性が特に低い場合、 T_{mp} または T_{ms} の少なくとも一方が測定困難（判別困難）であることがある。このような場合、 ΔT_A は ∞ [℃] とする。

【0106】

ブロックポリエステルは示差走査熱量分析による融点の吸熱ピークの測定を行ったときに求められる融解熱 E_f が 5 mJ / mg 以上であるのが好ましく、15 mJ / mg 以上であるのがより好ましい。融解熱 E_f が 5 mJ / mg 未満であると、結晶性ブロックを有することによる前述したような効果が十分に発揮されない可能性がある。ただし、融解熱としては、ガラス転移点の吸熱ピークの熱量は含まないものとする（図2参照）。融点の吸熱ピークの測定条件は特に限定されないが、例えば、試料となるブロックポリエステルを、昇温速度：10℃／分で200℃まで昇温し、さらに、降温速度：10℃／分で降温した後、昇温速度：10℃／分で昇温したときに測定される値を融解熱として求めることができる。

【0107】

また、ブロックポリエステルは、リニア型ポリマー（架橋構造を有さないポリマー）であるのが好ましい。リニア型ポリマーは、架橋型のものに比べて、摩擦係数が小さい。これにより、特に優れた離型性が得られ、トナーの転写効率がさらに向上する。

【0108】

なお、ブロックポリエステルは、前述した結晶性ブロック、非晶性ブロック以外のブロックを有するものであってもよい。

【0109】

1-2. 非晶性ポリエステル

非晶性ポリエステルは、前述したブロックポリエステルより低い結晶性を有するものである。

【0110】

非晶性ポリエステルは、主として、トナーを構成する各成分（例えば、後述するような着色剤、ワックス、帯電防止剤等）の分散性や、トナー製造時における混練物の粉碎性、トナーの定着性（特に、低温定着性）、透明性、機械的特性（例えば、弾性、機械的強度等）、帯電性、耐湿性等の機能を向上させるのに寄与する成分である。言い換えると、以下で詳述するような非晶性ポリエステルがトナー中に含まれないと、前記のようなトナーとして求められる特性を十分に発揮するのが困難となる。

【0111】

以下、非晶性ポリエステルの構成する成分について説明する。

非晶性ポリエステルの構成するジオール成分としては、水酸基を2個有するものであればよいが、例えば、芳香環構造を有する芳香族ジオールや、芳香環構造を有さない脂肪族ジオール等が挙げられる。芳香族ジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられ、また、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）、1,2-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレン

グリコール等の鎖状ジオール類、または2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の環状ジオール類等が挙げられる。

【0112】

非晶性ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、2価のカルボン酸またはその誘導体(例えば、酸無水物、低級アルキルエステル等)等を用いることができ、例えば、o-フタル酸(フタル酸)、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの誘導体(例えば、無水物、低級アルキルエステル等)等が挙げられる。

【0113】

このように、非晶性ポリエステルを構成するジカルボン酸成分は、特に限定されないが、少なくともその一部がテレフタル酸骨格を有するものであるのが好ましく、その80mol%以上がテレフタル酸骨格を有するものであるのがより好ましく、その90mol%以上がテレフタル酸骨格を有するものであるのがさらに好ましい。これにより、最終的に得られるトナーは、トナーとして求められる各種特性のバランスが特に優れたものとなる。ただし、ここでの「ジカルボン酸成分」は、非晶性ポリエステルとしたときのジカルボン酸成分のことを指し、非晶性ポリエステルの調整する際には、当該ジカルボン酸成分そのものや、その酸無水物、低級アルキルエステル等の誘導体を用いることができるものとする。

【0114】

また、非晶性ポリエステルを構成するモノマー成分は、その50mol%以上(より好ましくは、80mol%以上)が、前述した非晶性ブロックを構成するモノマー成分と同一であるのが好ましい。すなわち、非晶性ポリエステルは、非晶性ブロックと同様のモノマー成分で構成されたものであるのが好ましい。これにより、非晶性ポリエステルとブロックポリエステルとの相溶性が、特に優れた

ものとなる。ただし、ここでの「モノマー成分」は、非晶性ポリエステル、ブロックポリエステルの製造に用いるモノマーを指すものではなく、非晶性ポリエステル、ブロックポリエステル中に含まれるモノマー成分のことを指す。

【0115】

なお、非晶性ポリエステルは、上記のようなジオール成分、ジカルボン酸成分以外の成分（例えば、3価以上のアルコール成分や3価以上のカルボン酸成分等）を含むものであってもよい。

【0116】

非晶性ポリエステルの平均分子量（重量平均分子量） M_w は、特に限定されないが、 $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ であるのが好ましく、 $8 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^4$ であるのがより好ましい。平均分子量 M_w が前記下限値未満であると、最終的に得られるトナーの機械的強度が低下し、十分な耐久性（保存性）が得られない可能性がある。また、平均分子量 M_w が小さすぎると、トナーの定着時に凝集破壊を起こし易くなり、耐オフセット性が低下する傾向を示す。一方、平均分子量 M_w が前記上限値を超えると、トナーの定着時に粒界破壊を起こし易くなり、紙等の転写材（記録媒体）への濡れ性も低下し、定着に要する熱量も大きくなる。

【0117】

非晶性ポリエステルのガラス転移点 T_g は、特に限定されないが、 $50 \sim 75^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $55 \sim 70^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。ガラス転移点が前記下限値未満であると、トナーの保存性（耐熱性）が低下し、使用環境等によっては、トナー粒子間での融着が発生する場合がある。一方、ガラス転移点が前記上限値を超えると、低温定着性や透明性が低下する。また、ガラス転移点が高すぎると、後述するような熱球形化処理の効果が十分に発揮されない可能性がある。なお、ガラス転移点は、JIS K 7121に準拠して測定することができる。

【0118】

非晶性ポリエステルの軟化点 $T_{1/2}$ は、特に限定されないが、 $90 \sim 160^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ であるのがより好ましく、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ であるのがさらに好ましい。軟化点が前記下限値未満であると、トナーと

しての保存性が低下し、十分な耐久性が得られない可能性がある。また、軟化点が低すぎると、トナーの定着時に凝集破壊を起こし易くなり、耐オフセット性が低下する傾向を示す。一方、軟化点が前記上限値を超えると、トナーの定着時に粒界破壊を起こし易くなり、紙等の転写材（記録媒体）への濡れ性も低下し、定着に要する熱量も大きくなる。

【0119】

また、非晶性ポリエステルの軟化点を $T_{1/2}$ (A) [°C]、前述したブロックポリエステルの融点を T_m (B) としたとき、 T_m (B) > ($T_{1/2}$ (A) + 60) の関係を満足するのが好ましく、($T_{1/2}$ (A) + 60) < T_m (B) < ($T_{1/2}$ (A) + 150) の関係を満足するのがより好ましい。このような関係を満足することにより、例えば、比較的高い温度において、ブロックポリエステルがトナー粒子の形状の安定性のある程度確保しつつ、非晶性ポリエステルが十分に軟化することができる。これにより、トナーの定着温度付近での、トナー粒子の粘度を比較的低いものとし、かつ、トナーの応力緩和時間を長くすることができる。その結果、本発明のトナーを後述するような定着装置で用いた場合における定着性を、特に優れたものにすることができる。また、上記のような関係を満足することにより、例えば、後述する熱球形化処理をより効率良く行うことができ、得られるトナー（粒子）の円形度をさらに向上させることができる。また、上記のような関係を満足することにより、トナーはより幅広い温度領域において、優れた定着性を発揮することができる。

【0120】

なお、軟化点 $T_{1/2}$ は、例えば、フローテストを用い、サンプル量：1 g、ダイ孔径：1 mm、ダイ長さ：1 mm、荷重：20 kgf、予熱時間：300 秒、測定開始温度：50 °C、昇温速度：5 °C/分という条件で測定したときに得られる、図 3 に示すような解析用フローチャートの $h/2$ に相当するフロー曲線上の点の温度として求めることができる。

【0121】

また、非晶性ポリエステルは、リニア型ポリマー（架橋構造を有さないポリマー）であるのが好ましい。リニア型ポリマーは、架橋型のものに比べて、摩擦係

数が小さい。これにより、特に優れた離型性が得られ、トナーの転写効率がさらに向上する。

【0122】

以上説明したように、本発明では、ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとを併用する点に特徴を有する。このように、ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとを併用することにより、前述したような、ブロックポリエステルが有する特長と、非晶性ポリエステルが有する特長とを両立することができる。これにより、最終的に得られるトナーは、機械的ストレスに強く（十分な物理的安定性を有し）、かつ、幅広い温度領域で十分な定着性（定着強度）を発揮することが可能なものとなる。

【0123】

このような相乗的な効果は、ブロックポリエステルまたは非晶性ポリエステルのいずれか一方のみを用いた場合には得られない。

【0124】

すなわち、ブロックポリエステルのみを用いた場合（トナー中に非晶性ポリエステルを含まない場合）には、トナーの定着性（特に、低温領域での定着性）が低下する。また、ブロックポリエステルのみを用いた場合（トナー中に非晶性ポリエステルを含まない場合）には、トナーの透明性、機械的特性（例えば、弾性、機械的強度等）、帯電性、耐湿性等の機能も低下し、さらに、トナーを構成する各成分（例えば、後述するような着色剤、ワックス、帯電防止剤等）の分散性や、トナー製造時における混練物の粉碎性も低下する。

【0125】

また、非晶性ポリエステルのみを用いた場合（トナー中にブロックポリエステルの含まない場合）には、最終的に得られるトナーは、機械的ストレスに弱いものとなり、十分な耐久性、保存性が得られない。また、非晶性ポリエステルのみを用いた場合（トナー中にブロックポリエステルの含まない場合）には、シャープメルト性が得られないため、幅広い温度領域（特に高温領域）で十分な定着性（定着強度）を確保するのが困難となるとともに、後述する熱球形化処理を効率良く行うのが困難となり、最終的に得られるトナー粒子の円形度を適正な値にす

るのが困難になる。

【0126】

ところで、結晶性の高いポリエステル（以下、「結晶性ポリエステル」という）は、一般に、安定した分子配列構造を有しているため、前述したようなブロックポリエステルでなくても、トナーとしての強度を向上させ、機械的ストレスに強いものとするのが可能である。しかしながら、前述したようなブロックポリエステル以外の結晶性ポリエステルは、非晶性ポリエステルとの相溶性に劣り、非晶性ポリエステルと併用した場合には、相分離を起こし易い。したがって、ブロックポリエステルを用いなくて、ブロックポリエステル以外の結晶性ポリエステルと、非晶性ポリエステルとを併用した場合には、上述したような、ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとを併用することによる相乗効果は得られない。

【0127】

ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとの配合比は、重量比で5：95～45：55であるのが好ましく、10：90～30：70であるのがより好ましい。ブロックポリエステルの配合比が低くなりすぎると、トナーの耐オフセット性を十分に向上させるのが困難になる可能性がある。一方、非晶性ポリエステルの配合比が低くなりすぎると、十分な低温定着性や透明性が得られない可能性がある。また、非晶性ポリエステルの配合比が低くなりすぎると、例えば、後述するようなトナーの製造方法の粉碎工程において、混練物7を効率良く、均一な大きさに粉碎するのが困難となる。

【0128】

また、樹脂（バインダー樹脂）は、前述したブロックポリエステルおよび非晶性ポリエステル以外の成分（第3の樹脂成分）を含むものであってもよい。

【0129】

ブロックポリエステルおよび非晶性ポリエステル以外の樹脂成分（第3の樹脂成分）としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン

一酢酸ビニル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンー α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体、ポリエステル樹脂（前述したブロックポリエステル、非晶性ポリエステルとは異なるもの）、エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0130】

原料5中における樹脂の含有量は、特に限定されないが、50～98wt%であるのが好ましく、85～97wt%であるのがより好ましい。樹脂の含有量が前記下限値未満であると、最終的に得られるトナーにおいて、樹脂が有する機能（例えば、幅広い温度領域での良好な定着性等）が十分に発揮されない可能性がある。一方、樹脂の含有量が前記上限値を超えると、着色剤等の樹脂以外の成分の含有量が相対的に低下し、発色等のトナーの特性を十分に発揮するのが困難となる。

【0131】

2. 着色剤

着色剤としては、例えば、顔料、染料等を使用することができる。このような顔料、染料としては、例えば、カーボンブラック、スピリットブラック、ランプブラック（C. I. No. 77266）、マグネタイト、チタンブラック、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、キノリンイエロー、タートラジンレーキ、赤口黄鉛

、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、カドミウムレッド、パーマネントレッド 4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン 3B、マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー BC、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、カルコオイルブルー、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、ファイナルイエローグリーン G、ローダミン 6G、キナクリドン、ローズベンガル (C. I. No. 45432)、C. I. ダイレクトレッド 1、C. I. ダイレクトレッド 4、C. I. アシッドレッド 1、C. I. ベーシックレッド 1、C. I. モーダントレッド 30、C. I. ピグメントレッド 48:1、C. I. ピグメントレッド 57:1、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントレッド 184、C. I. ダイレクトブルー 1、C. I. ダイレクトブルー 2、C. I. アシッドブルー 9、C. I. アシッドブルー 15、C. I. ベーシックブルー 3、C. I. ベーシックブルー 5、C. I. モーダントブルー 7、C. I. ピグメントブルー 15:1、C. I. ピグメントブルー 15:3、C. I. ピグメントブルー 5:1、C. I. ダイレクトグリーン 6、C. I. ベーシックグリーン 4、C. I. ベーシックグリーン 6、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I. ピグメントイエロー 97、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 180、C. I. ピグメントイエロー 162、ニグロシン染料 (C. I. No. 50415B)、金属錯塩染料、シリカ、酸化アルミニウム、マグネタイト、マグヘマイト、各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物や、Fe、Co、Ni のような磁性金属を含む磁性材料等が挙げられ、これらのうち 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0132】

原料 5 中における着色剤の含有量は、特に限定されないが、1～10wt%であるのが好ましく、3～8wt%であるのがより好ましい。着色剤の含有量が前

記下限値未満であると、着色剤の種類によっては、十分な濃度の可視像を形成するのが困難になる可能性がある。一方、着色剤の含有量が前記上限値を超えると、相対的に樹脂の含有量が低下し、必要な色濃度での、紙等の転写材（記録媒体）への定着性が低下する。

【0133】

3. ワックス

また、トナーの製造に用いる原料5中には、必要に応じてワックスが含まれていてもよい。

【0134】

ワックスが含まれることにより、例えば、トナー粒子の離型性を向上させることができる。

【0135】

ワックスとしては、例えば、オゾケライト、セルシン、パラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、フィッシャー・トロプシュワックス等の炭化水素系ワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、キャンデリラワックス、綿ろう、木ろう、ミツろう、ラノリン、モンタンワックス、脂肪酸エステル等のエステル系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等のオレフィン系ワックス、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド等のアミド系ワックス、ラウロン、ステアロン等のケトン系ワックス、エーテル系ワックス等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0136】

前記材料の中でも、特にエステル系ワックス（例えばカルナウバワックスやライスワックス等）を用いた場合には、下記のような効果が得られる。

【0137】

エステル系ワックスは、前述したポリエステル系樹脂と同様に、分子内にエス

テル構造を有しており、ポリエステル系樹脂との相溶性に優れる。また、前述したように、ポリエステル系樹脂は、主成分としての樹脂との相溶性にも優れている。このため、最終的に得られるトナー粒子中における遊離ワックスの発生、粗大化を防止することができる（トナー中でのワックスの微分散やマイクロ相分離を容易に達成できる）。その結果、最終的に得られるトナーは、定着ローラとの離型性が特に優れたものとなる。

【0138】

ワックスの融点 T_m は、特に限定されないが、 $30\sim160^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $50\sim100^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。なお、例えば、示差走査熱量分析（DSC）により、昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、さらに降温速度： $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温した後、昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温する条件での測定から、融点 T_m と融解熱とを求めることができる。

【0139】

また、例えば、前述したワックス以外にも、ワックス効果を付与できる成分として低融点のポリエステル（以下、「低融点ポリエステル」とも言う）を用いることができる。低融点とは、例えば、融点 T_m が $70\sim90^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。また、低融点ポリエステルの重量平均分子量 M_w は、 $3500\sim6500$ 程度であるのが好ましい。また、低融点ポリエステルは、脂肪族モノマーの重合体であるのが好ましい。低融点ポリエステルが、このような条件（少なくとも1つ、好ましくは2つ以上）を満足するものであると、前述したポリエステル系樹脂との相溶性が特に優れたものになるとともに、トナーの耐久性を阻害せずにトナーの離型性を付与することができる。また、融点が比較的低いことにより、低温定着性を向上させることができる。

【0140】

4. その他の成分

また、原料5中には、前記樹脂、着色剤、ワックス以外の成分が含まれていてもよい。このような成分としては、例えば、帯電制御剤、分散剤、磁性粉末等が挙げられる。

【0141】

前記帯電制御剤としては、例えば、安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属塩、含金属ビスアゾ染料、ニグロシン染料、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、塩素化ポリエステル、ニトロフニン酸等が挙げられる。

【0142】

前記分散剤としては、例えば、金属石鹸、無機金属塩、有機金属塩、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0143】

前記金属石鹸としては、トリステアリン酸金属塩（例えば、アルミニウム塩等）、ジステアリン酸金属塩（例えば、アルミニウム塩、バリウム塩等）、ステアリン酸金属塩（例えば、カルシウム塩、鉛塩、亜鉛塩等）、リノレン酸金属塩（例えば、コバルト塩、マンガン塩、鉛塩、亜鉛塩等）、オクタン酸金属塩（例えば、アルミニウム塩、カルシウム塩、コバルト塩等）、オレイン酸金属塩（例えば、カルシウム塩、コバルト塩等）、パルミチン酸金属塩（例えば、亜鉛塩等）、ナフテン酸金属塩（例えば、カルシウム塩、コバルト塩、マンガン塩、鉛塩、亜鉛塩等）、レジン酸金属塩（例えば、カルシウム塩、コバルト塩、マンガン鉛塩、亜鉛塩等）等が挙げられる。

【0144】

前記無機金属塩、前記有機金属塩としては、例えば、カチオン性成分として、周期律表の第ⅠA族、第ⅡA族、および第ⅢA族の金属からなる群より選ばれる元素のカチオンを含み、アニオン性成分として、ハロゲン、カーボネート、アセテート、サルフェート、ボレート、ニトレート、およびホスフェートからなる群より選ばれるアニオンを含む塩等が挙げられる。

【0145】

前記磁性粉末としては、例えば、マグネタイト、マグヘマイト、各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物や、Fe、Co、Niのような磁性金属を含む磁性材料で構成されたもの等が挙げられる。

【0146】

また、添加剤としては、上記のような材料のほかに、例えば、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化セリウム等を用いてもよい。

【0147】

[混練工程]

上記のような原料5は、図1に示すような混練機1を用いて混練される。

【0148】

図1は、長手方向に圧縮して、わかりやすく示したものである。

混練に供される原料5は、前述した各成分が予め混合されたものであるのが好ましい。

【0149】

本実施形態では、混練機として、2軸混練押出機を用いる構成について説明する。

【0150】

混練機1は、原料5を搬送しつつ混練するプロセス部2と、混練された原料（混練物7）を所定の断面形状に形成して押し出すヘッド部3と、プロセス部2内に原料5を供給するフィーダー4とを有している。

【0151】

プロセス部2は、バレル21と、バレル21内に挿入されたスクリュー22、スクリュー23と、バレル21の先端にヘッド部3を固定するための固定部材24とを有している。

【0152】

プロセス部2では、スクリュー22、スクリュー23が、回転することにより、フィーダー4から供給された原料5に剪断力が加えられ、均一な混練物7、特に、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとが十分に相溶化した混練物7が得られる。

【0153】

プロセス部2の全長は、50～300cmであるのが好ましく、100～250cmであるのがより好ましい。プロセス部2の全長が下限値未満であると、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることが困難と

なる場合がある。一方、プロセス部 2 の全長が上限値を超えると、プロセス部 2 内の温度、スクリュー 22、スクリュー 23 の回転数等によっては、熱による原料 5 の変性が起こり易くなり、最終的に得られるトナーの物性を十分に制御するのが困難になる可能性がある。

【0154】

また、プロセス部 2 は、長手方向に所定の長さを有する第 1 の領域 25 と、該第 1 の領域 25 よりヘッド部 3 側に設けられた第 2 の領域 26 とを有する。すなわち、原料 5 は、第 1 の領域 25 を通過した後に、第 2 の領域 26 に送り込まれる。

【0155】

第 1 の領域 25 の内部温度は、第 2 の領域 26 より高く設定されている。すなわち、言い換えると、プロセス部 2 の内部を搬送される原料 5 は、第 1 の領域 25 を通過するときの温度のほうが、第 2 の領域 26 を通過するときの温度よりも高くなっている。

【0156】

このように、第 1 の領域 25 において、比較的高い温度で原料 5 を混練することにより、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることができる。

【0157】

第 1 の領域 25 内での原料温度（第 1 の領域 25 の内部温度） T_1 [°C] は、ブロックポリエステルの融点を $T_m(B)$ [°C] としたとき、 $T_m(B) \leq T_1$ での関係を満足するのが好ましく、 $(T_m(B) + 10^\circ\text{C}) \leq T_1 \leq (T_m(B) + 60^\circ\text{C})$ の関係を満足するのがより好ましい。原料温度 T_1 が、 $T_m(B)$ [°C] 未満であると、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることが困難となる場合がある。

【0158】

第 1 の領域 25 内での原料温度 T_1 の具体的な値は、樹脂の組成等により異なるが、 $190 \sim 300^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。

【0159】

また、第1の領域25内で、原料温度 T_1 は、均一であっても、部位により異なるものであってもよい。後者の場合、第1の領域25における原料5の最高温度が、前記下限値よりも高いことが好ましく、さらに、第1の領域25における原料5の最低温度と最高温度とが、上記範囲内にあることがより好ましい。

【0160】

また、原料5の第1の領域25での滞留時間（通過に要する時間）は、0.5～12分であるのが好ましく、0.5～7分であるのがより好ましい。第1の領域25での滞留時間が、前記下限値未満であると、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることが困難となる場合がある。一方、第1の領域25での滞留時間が、前記上限値を超えると、生産効率が低下し、また、プロセス部2内の温度、スクリュウ22、スクリュウ23の回転数等によっては、熱による原料5の変性が起こり易くなり、最終的に得られるトナーの物性を十分に制御するのが困難になる可能性がある。

【0161】

また、第1の領域25の長さは、10～200cmであるのが好ましく、20～150cmであるのがより好ましい。第1の領域25の長さが前記下限値未満であると、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることが困難となる場合がある。一方、第1の領域25の長さが、前記上限値を超えると、生産効率が低下し、また、プロセス部2内の温度、スクリュウ22、スクリュウ23の回転数等によっては、熱による原料5の変性が起こり易くなり、最終的に得られるトナーの物性を十分に制御するのが困難になる可能性がある。

【0162】

ところで、第1の領域25では、比較的高い温度で混練することにより、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させる。しかしながら、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとは、互いに、分子構造が大きく異なる樹脂であるため、一旦、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとが十分に相溶化した場合であっても、混練物の冷却条件等によっては、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとが相分離を起こす可能性がある。

【0163】

そこで、本実施形態では、図示の構成のように、第2の領域26を設け、第1の領域25よりも比較的低い温度で混練することにした。これにより、混練物7の各構成成分の分散不良や相分離の発生を効果的に防止することができる。また、原料5中にワックス（特に樹脂との相溶性が低いワックス）が含まれる場合には、混練物7中におけるワックスの粗大化等を防止することができ、ワックスを適切な粒径に微分散させることができる。その結果、得られる混練物7においては、粉碎性の低下を効果的に抑制することができ、また、最終的に得られるトナーにおいては、透明性、耐久性の低下やオフセットの発生等を抑制することができる。また、そのトナーについては、混練物7中の各構成成分が均一に分散しているので、トナーの各粒子間での特性のバラツキが小さく、全体としての特性に優れたものとすることができる。従って、各構成成分の効果を十分に発揮させることができる。

【0164】

また、特に、第1の領域25と第2の領域26とを上述のように設けることにより、第2の領域26において、相分離を十分防止しつつ、ブロックポリエステルの結晶化を効率よく進行させることができるので、最終的に得られるトナーは、機械的ストレスに強いものとなる。

【0165】

第2の領域26内での原料温度（第2の領域26の内部温度） T_2 [°C] は、非晶性ポリエステルの軟化点を $T_{1/2}(A)$ [°C] としたとき、 $(T_{1/2}(A) - 20) \leq T_2 \leq (T_{1/2}(A) + 20)$ の関係を満足するのが好ましく、 $(T_{1/2}(A) - 10) \leq T_2 \leq (T_{1/2}(A) + 10)$ の関係を満足するのがより好ましい。原料温度 T_2 が、前記下限値未満であると、混練物7の各構成成分が十分に微分散するのが困難となる場合があり、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルの流動性が低下し、トナーの生産性が低下する場合がある。一方、原料温度 T_2 が、前記上限値を超えると、第2の領域26を設けることによる前述の効果が十分に得られない場合がある。

【0166】

第2の領域26内での原料温度 T_2 の具体的な値は、樹脂の組成により異なるが、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $90 \sim 140^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。

【0167】

また、第2の領域26内で、原料温度 T_2 は、均一であっても、部位により異なるものであってもよい。後者の場合、第1の領域25における原料5の最低温度が、上記範囲内にあることが好ましい。

【0168】

なお、図示の構成では、第1の領域25と第2の領域26との間に、原料温度が T_1 から T_2 へ移行する温度移行領域28が設けられている。

【0169】

また、原料5の第2の領域26での滞留時間は、 $0.5 \sim 12$ 分であるのが好ましく、 $1 \sim 7$ 分であるのがより好ましい。第2の領域26での滞留時間が、前記下限値未満であると、第2の領域26を設けることによる前述の効果が十分に得られない場合がある。一方、第2の領域26での滞留時間が、前記上限値を超えると、生産効率が低下し、また、プロセス部2内の温度、スクリュウ22、スクリュウ23の回転数等によっては、熱による原料5の変性が起こり易くなり、最終的に得られるトナーの物性を十分に制御するのが困難になる可能性がある。

【0170】

また、第2の領域26の長さは、 $20 \sim 200\text{ cm}$ であるのが好ましく、 $40 \sim 150\text{ cm}$ であるのがより好ましい。第2の領域26の長さが前記下限値未満であると、第2の領域26を設けることによる前述の効果が十分に得られない場合がある。一方、第2の領域26の長さが、前記上限値を超えると、生産効率が低下し、また、プロセス部2内の温度、スクリュウ22、スクリュウ23の回転数等によっては、熱による原料5の変性が起こり易くなり、最終的に得られるトナーの物性を十分に制御するのが困難になる可能性がある。

【0171】

また、第1の領域25内での原料温度 T_1 と第2の領域26内での原料温度 T_2 とは、 $(T_1 - T_2) \geq 80 [^{\circ}\text{C}]$ の関係を満足するのが好ましく、 $80 \leq$ (

$T_1 - T_2 \leq 160$ [°C] の関係を満足するのがより好ましい。 $(T_1 - T_2)$ が前記下限値未満であると、後述する冷却工程において、相分離を十分に防止するのが困難な場合がある。

【0172】

スクリー 22、スクリー 23 の回転数は、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとの配合比や、これらの組成、分子量等により異なるが、50～600 rpm であるのが好ましい。スクリー 22、スクリー 23 の回転数が、前記下限値未満であると、例えば、第 1 の領域 25 で、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとを十分に相溶化させることが困難となる場合があり、また、第 2 の領域 26 では、相分離を十分に防止することが困難となる場合がある。一方、スクリー 22、スクリー 23 の回転数が、前記上限値を超えると、剪断により、ポリエステルの分子が切断され、樹脂の特性が劣化する場合がある。

【0173】

また、図示の構成では、第 1 の領域 25、第 2 の領域 26 とは異なる第 3 の領域 27 が、第 1 の領域 25 のフィーダー 4 側（第 2 の領域 26 とは反対側）に設けられている。このようにプロセス部 2 は、第 1 の領域 25 と第 2 の領域 26 以外の領域を有するものであってもよい。

【0174】

第 3 の領域 27 内での原料温度 T_3 [°C] は、第 2 の領域 26 内での原料温度 T_2 との間で、 $(T_2 - 40) \leq T_3 \leq (T_2 + 40)$ の関係を満足するのが好ましく、 $(T_2 - 20) \leq T_3 \leq (T_2 + 20)$ の関係を満足するのがより好ましい。原料温度 T_3 が、前記下限値未満であると、樹脂が溶融され難く、混練トルクが高くなりすぎる場合がある。一方、原料温度 T_3 が、前記上限値を超えると、原料投入口の温度が高くなりフィーダー 4 も加熱され、樹脂がフィーダー 4 に溶融固着されてしまう場合がある。

【0175】

なお、図示の構成では、第 3 の領域 27 と第 1 の領域 25 との間に、原料温度が T_3 から T_1 へ移行する温度移行領域 29 が設けられている。

【0176】

また、図示の構成では、第 1 の領域 25 と、第 2 の領域 26 と、第 3 の領域 27 とが設けられている構成について説明したが、これ以外の領域が設けられている構成であってもよい。例えば、このような領域は、第 1 の領域 25 と第 2 の領域 26 との間にあってもよいし、第 2 の領域 26 よりもヘッド部 3 側にあってもよい。

【0177】

[押出工程]

プロセス部 2 で混練された混練物 7 は、スクリー 22 とスクリー 23 との回転により、ヘッド部 3 を介して、混練機 1 の外部に押し出される。

【0178】

ヘッド部 3 は、プロセス部 2 から混練物 7 が送り込まれる内部空間 31 と、混練物 7 が押し出される押出口 32 とを有している。

【0179】

内部空間 31 内での混練物 7 の温度（少なくとも押出口 32 付近での温度） T_4 [°C] は、 T_2 より 10°C 程度、高い温度であるのが好ましい。混練物 7 の温度 T_4 が、このような温度であると、混練物 7 が内部空間 31 で固化せず、押出口 32 から押し出しやすくなる。

【0180】

図示の構成では、内部空間 31 は、押出口 32 の方向に向って、その横断面積が漸減する横断面積漸減部 33 を有している。

【0181】

このような横断面積漸減部 33 を有することにより、押出口 32 から押し出される混練物 7 の押出量が安定し、また、後述する冷却工程における混練物 7 の冷却速度が安定する。その結果、これを用いて製造されるトナーは、各トナー粒子間での特性のバラツキが小さいものとなり、全体としての特性に優れたものになる。

【0182】

[冷却工程]

ヘッド部 3 の押出口 32 から押し出された軟化した状態の混練物 7 は、冷却機

6により冷却され、固化する。

【0183】

冷却機6は、ロール61、62、63、64と、ベルト65、66とを有している。

【0184】

ベルト65は、ロール61とロール62とに巻掛けられている。同様に、ベルト66は、ロール63とロール64とに巻掛けられている。

【0185】

ロール61、62、63、64は、それぞれ、回転軸611、621、631、641を中心として、図中e、f、g、hで示す方向に回転する。これにより、混練機1の押出口32から押し出された混練物7は、ベルト65ーベルト66間に導入される。ベルト65ーベルト66間に導入された混練物7は、ほぼ均一な厚さの板状となるように成形されつつ、冷却される。冷却された混練物7は、排出部67から排出される。ベルト65、66は、例えば、水冷、空冷等の方法により、冷却されている。冷却機として、このようなベルト式のものをを用いると、混練機から押し出された混練物と、冷却体（ベルト）との接触時間を長くすることができ、混練物の冷却の効率を特に優れたものとすることができる。

【0186】

ところで、混練工程では、原料5に剪断力が加わっているため、相分離等が十分防止されているが、混練工程を終えた混練物7は、剪断力が加わらなくなるので、長期間放置しておく、と、再び相分離等を起こしてしまう可能性がある。従って、上記のようにして得られた混練物7は、できるだけ早く冷却するのが好ましい。具体的には、混練物7の冷却速度（例えば、混練物7が60℃程度まで冷却される際の冷却速度）は、-3℃/秒以上であるが好ましく、-5~-100℃/秒であるのがより好ましい。また、混練工程の終了時（剪断力が加わらなくなった時点）から冷却工程が完了するまでに要する時間（例えば、混練物7の温度を60℃以下に冷却するのに要する時間）は、20秒以下であるのが好ましく、3~12秒であるのがより好ましい。

【0187】

前述した実施形態では、混練機として、連続式の 2 軸混練押出機を用いる構成について説明したが、原料の混練に用いる混練機はこれに限定されない。原料の混練には、例えば、ニーダーやバッチ式の三軸ロール、連続 2 軸ロール、ホイールミキサー、ブレード型ミキサー等の各種混練機を用いることができる。

【0188】

また、図示の構成では、スクリューを 2 本有する構成の混練機について説明したが、スクリューは 1 本であってもよいし、3 本以上であってもよい。

【0189】

また、本実施形態では、1 つの混練機を用いる構成について説明したが、2 つの混練機を用いて混練してもよい。この場合、一方の混練機のプロセス部を第 1 の領域 25、他方の混練機のプロセス部を第 2 の領域 26 として用いてもよい。

【0190】

また、スクリューの回転数を変えてもよい。例えば、第 1 の領域 25 での回転数と、第 2 の領域 26 での回転数とを変えてもよい。

【0191】

また、前述した実施形態では、冷却機として、ベルト式のものを用いた構成について説明したが、例えば、ロール式（冷却ロール式）の冷却機を用いてもよい。また、混練機の押出口 32 から押し出された混練物の冷却は、前記のような冷却機を用いたものに限定されず、例えば、空冷等により行うものであってもよい。

【0192】

[造粒工程]

上述したような冷却工程を経た混練物 7 を造粒することにより、トナー製造用粉末を得る。

【0193】

本実施形態においては、造粒工程は、以下に説明するような粉碎工程と、熱球形化工程とを有する。

なお、熱球形化工程は、必ずしも行われなくてよい。

【0194】

<粉砕工程>

まず、上述したような冷却工程を経た混練物 7 を粉砕する。

【0195】

粉砕の方法は、特に限定されず、例えばボールミル、振動ミル、ジェットミル、ピンミル等の各種粉砕装置、破碎装置を用いて行うことができる。

【0196】

粉砕の工程は、複数回（例えば、粗粉砕工程と微粉砕工程との 2 段階）に分けて行ってもよい。

【0197】

また、このような粉砕工程の後、必要に応じて、分級処理等の処理を行ってもよい。

分級処理には、例えば、ふるい、気流式分級機等を用いることができる。

【0198】

また、得られたトナー製造用粉末に対しては、後述する熱球形化工程の前処理として、外添剤を付与する外添処理を施してもよい。このような前処理としての外添処理を行うことにより、トナー粒子の流動性と分散性が向上し、熱によるトナー同士の融着を十分に防止・抑制することができる。なお、このような前処理としての外添処理は、後述するような、熱球形化処理の後工程としての外添工程と同様にして行うことができ、また、後に詳述する外添剤を用いることができる。

【0199】

<熱球形化工程（熱球形化处理）>

次に、上記粉砕工程で得られた粉末（トナー製造用粉末）を加熱して球形化する熱球形化处理を施す。

【0200】

このような熱球形化处理を施すことにより、トナー製造用粉末の表面上の比較的大きな凹凸が除去され、円形度が比較的高い（真円に近い形状の）ものとなる。これにより、最終的に得られるトナーは、個々のトナー粉末間での帯電特性の差が小さいものとなり、感光体上への現像性が向上するとともに、感光体上への

トナーの付着（フィルミング）がより効果的に防止され、トナーの転写効率がさらに向上する。

【0201】

特に、本発明では、結晶性ブロックを有するブロックポリエステルを含むため、熱球形化処理時において、トナー製造用粉末の形状の安定性をある程度確保しつつ、非晶性ポリエステルを十分に軟化させることができる。したがって、本発明では、ブロックポリエステルを含まない原料を用いた場合に比べて、熱球形化処理を効率良く行うことができ、比較的容易に、最終的に得られるトナー（トナー粒子）の円形度を比較的高いものとすることができる。また、その結果、上述した熱球形化処理による効果をより効果的に発揮させることができる。

【0202】

熱球形化処理は、前記粉碎工程で得られたトナー製造用粉末を、例えば、圧縮空気等を用いて、加熱雰囲気下に噴射することにより行うことができる。このときの雰囲気温度は、 $210 \sim 320^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $230 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。雰囲気温度が前記下限値未満であると、円形度を十分に高めるのが困難になる場合がある。一方、雰囲気温度が前記上限値を超えると、材料の熱分解、酸化劣化等の発生や、凝集、相分離等が発生し易くなり、最終的に得られるトナーの機能が低下する場合がある。

【0203】

また、ブロックポリエステルの融点を $T_m (B)$ [$^{\circ}\text{C}$]、非晶性ポリエステルの軟化点を $T_{1/2} (A)$ [$^{\circ}\text{C}$] としたとき、熱球形化工程時における雰囲気温度 T_S [$^{\circ}\text{C}$] は、 $(T_{1/2} (A) + 120) \leq T_S \leq (T_m (B) + 90)$ の関係を満足するのが好ましく、 $(T_{1/2} (A) + 140) \leq T_S \leq (T_m (B) + 70)$ の関係を満足するのがより好ましい。このような雰囲気温度 T_S で熱球形化処理を行うことにより、材料の熱分解、酸化劣化等の発生や、凝集、相分離等の発生を十分に防止しつつ、得られるトナー粒子の円形度を比較的高いものにするすることができる。

【0204】

また、このような熱球形化処理は液体中で行っても良い。

また、このような熱球形化工程の後、必要に応じて、分級処理等の処理を行ってもよい。

分級処理には、例えば、ふるい、気流式分級機等を用いることができる。

【0205】

[外添工程（外添処理）]

次に、熱球形化されたトナー製造用粉末に外添剤を付与する。

【0206】

外添剤としては、例えば、酸化チタン、シリカ（正帯電性シリカ、負帯電性シリカ等）、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化亜鉛、アルミナ、マグネタイト等の金属酸化物、窒化珪素等の窒化物、炭化珪素等の炭化物、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、脂肪族金属塩等の金属塩等の無機材料で構成された微粒子、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、脂肪族金属塩（例えば、ステアリン酸マグネシウム）等の有機材料で構成されたもの等が挙げられる。

【0207】

上記外添剤の中でも、外添剤として用いることができる酸化チタンとしては、例えば、ルチル型の酸化チタン、アナターゼ型の酸化チタン、ルチルアナターゼ型の酸化チタン等が挙げられる。

【0208】

ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、結晶構造がルチル型の酸化チタン（二酸化チタン）と、結晶構造がアナターゼ型の酸化チタン（二酸化チタン）とを同一粒子内に有するものである。すなわち、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、ルチル型の結晶とアナターゼ型の結晶との混晶型の酸化チタン（二酸化チタン）を有するものである。

【0209】

ルチル型の酸化チタンは、通常、紡錘形状の結晶になり易い性質を有している。また、アナターゼ型の酸化チタンは、微小な結晶を析出し易く、疎水化処理等に用いられるシランカップリング剤等との親和性に優れるという性質を有している。

【0210】

そして、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、ルチル型の結晶とアナターゼ型の結晶との混晶型の酸化チタンを有するものであるため、ルチル型の酸化チタンの利点と、アナターゼ型の酸化チタンの利点とを併有している。すなわち、ルチルアナターゼ型の酸化チタンでは、ルチル型結晶の間（ルチル型結晶の内部）に、微小なアナターゼ型結晶が混在し、全体としては、略紡錘形状を有するものとなることにより、トナーの母粒子中に埋没し難くなり、また、ルチルアナターゼ型の酸化チタン全体としての、シランカップリング剤等との親和性が優れたものとなるため、ルチルアナターゼ型の酸化チタン粉末の表面に均一で安定した疎水性被膜（シランカップリング被膜）が形成され易くなる。したがって、ルチルアナターゼ型の酸化チタンを含むことにより、得られるトナーは、帯電分布が均一（トナー粒子の帯電分布がシャープ）で、安定した帯電特性を有し、環境特性（特に耐湿性）、流動性、耐ケーキング性等に優れたものとなる。

【0211】

特に、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、前述したようなポリエステル系樹脂と併用することにより、以下のような相乗効果を発揮する。

【0212】

すなわち、前述したように、本発明では、ポリエステル系樹脂は、結晶性の高い結晶性ブロックを有するブロックポリエステルを含むものであるため、トナー粒子中において、主として結晶性ブロックにより形成された所定の大きさの結晶を有するものとすることができる。このような結晶を有することにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、トナーの母粒子中に埋没しにくいものとなる。すなわち、前記結晶のような硬い成分を含むことにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、トナーの母粒子の表面付近に確実に担持（付着）されたものとなる。これにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタンの機能（特に、優れた流動性、帯電性の付与等の効果）を十分に発揮させることができる。このように、前述したポリエステル系樹脂と併用することにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタンの機能を十分に発揮させることができるため、用いる外添剤の量を抑制することができる。その結果、外添剤を多量に添加することによる不都合（例えば、紙等

の転写材（記録媒体）への定着性の低下等）の発生を効果的に防止することができる。

【0213】

ルチルアナターゼ型の酸化チタン中におけるルチル型の酸化チタンとアナターゼ型の酸化チタンとの存在比率は、特に限定されないが、重量比で、5：95～95：5であるのが好ましく、50：50～90：10であるのがより好ましい。このようなルチルアナターゼ型の酸化チタンを用いることにより、前述したルチルアナターゼ型の酸化チタンを用いることによる効果は、さらに顕著なものとなる。

【0214】

また、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、300～350 nmの波長領域の光を吸収するものであるのが好ましい。これにより、トナーは、特に耐光性（特に、記録媒体への定着後における耐光性）に優れたものとなる。

【0215】

本発明で用いられるルチルアナターゼ型の酸化チタンの形状は、特に限定されないが、通常、略紡錘形状である。

【0216】

ルチルアナターゼ型の酸化チタンが略紡錘形状を有するものである場合、その平均長軸径は、10～100 nmであるのが好ましく、20～50 nmであるのがより好ましい。平均長軸径がこのような範囲の値であると、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、上述したような機能を十分に発揮することができ、また、トナーの母粒子中に埋没し難く、かつ遊離しにくいものとなる。その結果、トナーの機械的ストレスに対する安定性は、さらに優れたものとなる。

【0217】

トナー中におけるルチルアナターゼ型の酸化チタンの含有量は、特に限定されないが、0.1～2.0 wt %であるのが好ましく、0.5～1.0 wt %であるのがより好ましい。ルチルアナターゼ型の酸化チタンの含有量が前記下限値未満であると、前述したような、ルチルアナターゼ型の酸化チタンを用いることによる効果が十分に発揮されない可能性がある。一方、ルチルアナターゼ型の酸化

チタンの含有量が前記上限値を越えると、トナーの定着性が低下する傾向を示す。

【0218】

このようなルチルアナターゼ型の酸化チタンは、いかなる方法で調製されたものであってもよいが、例えば、アナターゼ型の酸化チタンを焼成することにより得ることができる。このような方法を用いることにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタン中におけるルチル型の酸化チタンとアナターゼ型の酸化チタンとの存在比率を、比較的容易かつ確実に制御することができる。このような方法でルチルアナターゼ型の酸化チタンを得る場合、焼成温度は、700～1000℃程度であるのが好ましい。焼成温度をこのような範囲の値にすることにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタン中におけるルチル型の酸化チタンとアナターゼ型の酸化チタンとの存在比率を、さらに容易かつ確実に制御することが可能になる。

【0219】

また、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、疎水化処理が施されたものであるのが好ましい。疎水化処理を施すことにより、帯電が湿度によって大きく左右されなくなるという効果が得られる。疎水化処理としては、例えば、HMDS、シラン系カップリング剤（例えば、アミノ基等の官能基を有するものでもよい）、チタネート系カップリング剤、フッ素含有シラン系カップリング剤、シリコーンオイル等を用いた、ルチルアナターゼ型の酸化チタンの粉末（粒子）への表面処理等が挙げられる。

【0220】

また、前述した外添剤の中でも、外添剤として用いることができるシリカとしては、例えば、正帯電性シリカ、負帯電性シリカ等が挙げられる。正帯電性シリカは、例えば、負帯電性シリカに、アミノ基等の官能基を有するシラン系カップリング剤で、表面処理を施すことにより得ることができる。

【0221】

外添剤として負帯電性シリカを用いた場合、トナー粒子の帯電量（絶対値）を大きくすることができる。その結果、安定した負帯電性トナーが得られ、画像形成装置のトナー制御が容易になるという効果が得られる。

【0222】

また、負帯電性シリカを前述したルチルアナターゼ型の酸化チタンと併用した場合、特に優れた効果が得られる。すなわち、負帯電性シリカとルチルアナターゼ型の酸化チタンとを併用することにより、トナーの流動性、環境特性（特に耐湿性）をさらに高めたり、より安定した摩擦帯電性を発揮することができるとともに、いわゆるカブリの発生をより効果的に防止することができる。また、負帯電性シリカとルチルアナターゼ型の酸化チタンとを併用することにより、得られるトナーを、帯電量（絶対値）が大きく、かつ帯電分布がよりシャープなものとすることができる。

【0223】

略紡錘形状のルチルアナターゼ型の酸化チタンの平均長軸径を D_1 [nm]、負帯電性シリカの平均粒径を D_2 [nm] としたとき、 $0.2 \leq D_1 / D_2 \leq 1.5$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.4 \leq D_1 / D_2 \leq 5$ の関係を満足するのがより好ましい。このような関係を満足することにより、負帯電性シリカとルチルアナターゼ型の酸化チタンとを併用することによる効果はさらに顕著なものとなる。

【0224】

また、外添剤として、正帯電性シリカを用いた場合、例えば、正帯電性シリカをマイクロキャリアとして機能させることができ、トナー粒子自体の帯電性をさらに向上させることができる。特に、正帯電性シリカと、前述したルチルアナターゼ型の酸化チタンとを併用することにより、得られるトナーを、帯電量（絶対値）が大きく、かつ帯電分布がよりシャープなものとすることができる。

【0225】

正帯電性シリカを含む場合、その平均粒径は、 $30 \sim 100$ nm であるのが好ましく、 $40 \sim 50$ nm であるのがより好ましい。正帯電性シリカの平均粒径がこのような範囲の値であると、前述した効果はより顕著なものとなる。なお、本明細書では、「平均粒径」とは、体積基準の平均粒径のことを指すものとする。

【0226】

また、外添剤としては、上記のような材料で構成された微粒子の表面に、HM

D S、シラン系カップリング剤（例えば、アミノ基等の官能基を有するものでもよい）、チタネート系カップリング剤、フッ素含有シラン系カップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施したものをを用いてもよい。

【0227】

このような外添剤は、例えば、ヘンシェルミキサー等を用いて、トナー製造用粉末と混合すること等により添加することができる。

【0228】

また、このようにして得られるトナー粉末は、外添剤の被覆率（トナー粒子の表面積のうち外添剤が被覆する面積割合であり、外添剤の平均粒径相当の球がトナー平均粒径相当の球を6方細密充填で被覆するとしたときの計算上の被覆率）が100～300%であるのが好ましく、120～220%であるのがより好ましい。外添剤の被覆率が前記下限値未満であると、前述したような外添剤の効果が十分に発揮されない可能性がある。一方、外添剤の被覆率が前記上限値を超えると、トナーの定着性が低下する傾向を示す。

【0229】

また、外添剤は、トナー中において、実質的に、その全てがトナー粒子（母粒子）に付着した状態になっていてもよいし、その一部がトナー粒子の表面から遊離していてもよい。すなわち、トナー中には、トナー粒子から遊離した外添剤が含まれていてもよい。

【0230】

このように、トナー中に、母粒子から遊離した外添剤（以下、「遊離外添剤」とも言う）が含まれると、このような遊離外添剤を、例えば、トナー粒子とは反対の極性に帯電するマイクロキャリアとして機能させることができる。このようなマイクロキャリアとして機能する遊離外添剤がトナー中に含まれると、現像時等に逆帯電性のトナー粒子（トナー粒子が帯電時に本来示すべき極性とは反対の極性に帯電するトナー粒子）が発生するのを効果的に防止、抑制することができる。その結果、トナーは、いわゆるカブリ等の不都合を生じ難いものとなる。

【0231】

トナー粒子から遊離した外添剤の量は、例えば、電子写真学会年次大会（通算

95回) “Japan Hardcopy’97” 論文集、「新しい外添評価方法—パーティクルアナライザによるトナー分析—」(鈴木俊之、高原寿雄、電子写真学会主催、1997年7月9～11日)に開示されている方法を適用して、測定することができる。以下、外添剤として(ルチルアナターゼ型の)酸化チタンを用いた場合のパーティクルアナライザ(PT1000)による遊離外添剤量の測定方法の一例について説明する。

【0232】

この測定方法は、樹脂(C)からなる母粒子の表面に酸化チタン(TiO_2)からなる外添剤を付着させて形成されたトナーTの粒子をプラズマ中に導入することにより、トナー粒子を励起させ、この励起に伴う発光スペクトルを得、元素分析を行うことにより測定する方法である。

【0233】

まず、トナー製造用粉末(母粉末)に外添剤(TiO_2)が付着したトナー粒子がプラズマに導入すると、母粒子(C)および外添剤(TiO_2)がともに発光する。このとき、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とが同時にプラズマに導入されることから、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とは同時に発光するようになる。このように、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とが同時に発光する状態の場合は、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とが同期しているという。換言すれば、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とが同期した状態は、外添剤(TiO_2)が母粒子(C)に付着している状態を表すことになる。

【0234】

また、外添剤(TiO_2)が付着していない母粒子(C)や母粒子(C)から遊離した外添剤(TiO_2)がプラズマに導入される場合は、前述と同様に母粒子(C)および外添剤(TiO_2)はいずれも発光するが、このとき、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とが異なる時間にプラズマに導入されることから、母粒子(C)と外添剤(TiO_2)とは異なる時間に発光するようになる(例えば、母粒子が外添剤より先にプラズマに導入されると、先に母粒子が発光し、その後遅れて外添剤が発光する)。

【0235】

このように、母粒子 (C) と外添剤 (TiO_2) とが互いに異なる時間に発光する状態の場合は、母粒子 (C) と外添剤 (TiO_2) とが同期していない (つまり、非同期である) という。換言すれば、母粒子 (C) と外添剤 (TiO_2) とが非同期である状態は、外添剤 (TiO_2) が母粒子 (C) に付着していない状態を表すことになる。

【0236】

更に、上記のようにして得られる発光スペクトルにおいて発光信号の高さは、その発光の強さを表しているが、この発光の強さは粒子の大きさや形ではなく、粒子内に含まれているその元素 (C、 TiO_2) の原子数に比例している。そこで、元素の発光強度を粒子の大きさとして表すために、母粒子 (C) および外添剤 (TiO_2) の発光が得られたとき、これらの母粒子 (C) および外添剤 (TiO_2) だけでできた真球の粒子を仮定し、このときの真球の粒子を等価粒子と呼び、これらの粒径を等価粒径と呼ぶ。そして、外添剤は非常に小さいことから、これらの粒子を1個ずつ検出することができないので、検出された外添剤の発光信号を足し合わせて1つの等価粒子に換算して分析する。

【0237】

このように母粒子および外添剤の各発光スペクトルによって得られた等価粒子の等価粒径を、トナーの各粒子毎にプロットすると、図4に示すようなトナー粒子の等価粒径分布図が得られる。

【0238】

図4において、横軸は母粒子 (C) の等価粒径を表し、縦軸は外添剤 (TiO_2) の等価粒径を表している。そして、横軸上の等価粒子は、外添剤 (TiO_2) が付着されていない非同期の母粒子 (C) を表しているとともに、縦軸上の等価粒子は、母粒子 (C) から遊離した非同期の外添剤 (TiO_2) を表している。また、横軸および縦軸上にない等価粒子は、母粒子 (C) に外添剤 (TiO_2) が付着されている同期のトナーを表している。このようにして、トナーの母粒子 (C) に対する外添剤 (TiO_2) の付着状態が分析される。また、他の外添剤 (酸化チタン以外の外添剤) についても、上記と同様の方法で遊離した外添剤の割合を測定できる。

【0239】

このようにして測定することができる、トナー粒子から遊離したルチルアナターゼ型の酸化チタンの量（トナー中に含まれるルチルアナターゼ型の酸化チタンのうち、遊離外添剤となっているものの割合）は、0.1～5.0wt%であるのが好ましく、0.5～3.0wt%であるのがより好ましい。遊離外添剤の割合が少な過ぎると前述したマイクロキャリアとしての機能が十分に発揮されない場合がある。一方、遊離外添剤の割合が前記上限値を超えると、遊離外添剤がトナー接触部材に付着してフィルミングが発生しやすくなる。

【0240】

以上のようにして得られるトナー（トナー粉末）は、下記式（I）で表される平均円形度Rが0.91～0.98であるのが好ましく、0.93～0.98であるのがより好ましい。平均円形度Rが0.91未満であると、個々のトナー粉末間での帯電特性の差を十分に小さくするのが困難となり、感光体上への現像性が低下する傾向を示す。また、平均円形度Rが小さすぎると、感光体上へのトナーの付着（フィルミング）が発生しやすくなり、トナーの転写効率が低下する場合がある。一方、平均円形度Rが0.98を超えると、転写効率や機械的強度は増す反面、造粒（粒子同士の接合）が促進されることで平均粒子径が大きくなる等の問題がある。また、平均円形度Rが0.98を超えると、例えば、感光体等に付着したトナーをクリーニングにより除去するのが困難となる。

【0241】

$$R = L_0 / L_1 \cdots (I)$$

（ただし、式中、 L_1 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の周囲長、 L_0 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の面積に等しい面積の真円（完全な幾何学的円）の周囲長を表す。）

【0242】

また、トナーの平均粒径は、3～12 μm であるのが好ましく、5～10 μm であるのがより好ましい。トナーの平均粒径が前記下限値未満であると、トナー粒子間での融着等が起こり易くなる。一方、トナーの平均粒径が前記上限値を超えると、印刷物の解像度が低下する傾向を示す。

【0243】

また、トナー中のポリエステル系樹脂の含有量は、50～98wt%であるのが好ましく、85～97wt%であるのがより好ましい。ポリエステル系樹脂の含有量が前記下限値未満であると、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。一方、ポリエステル系樹脂の含有量が前記上限値を超えると、着色剤等の成分含有量が相対的に低下し、発色性等の特性発揮が困難となる場合がある。

【0244】

また、トナー中に含まれるブロックポリエステルの組成（構成モノマー、結晶性ブロックの存在比等）、平均分子量Mw、ガラス転移点、軟化点、融点等、非晶性ポリエステルの組成（構成モノマー等）、平均分子量Mw、ガラス転移点、軟化点等は、原料5の構成材料の項目で説明したのと同様であるのが好ましいが、製造工程中に変化したものであってもよい。

【0245】

また、トナー中にワックスが含まれる場合、その含有量は、特に限定されないが、5wt%以下であるのが好ましく、3wt%以下であるのがより好ましく、0.5～3wt%であるのがさらに好ましい。ワックスの含有量が多すぎると、ワックスが遊離、粗大化し、トナー表面へのワックスのしみ出し等が顕著に起こり、トナーの転写効率を十分に高めるのが困難になる可能性がある。

【0246】

本発明では、上述したように、トナーの主成分としての樹脂を改善した点に特徴を有するが、樹脂の改善のみに留まらず、さらに、トナーの酸価の値を規定した点にも特徴を有する。トナーの物性としての酸価は、トナーの環境特性（特に、耐湿性）を左右する要因の一つである。このようなトナーの酸価は、トナーを構成する樹脂自体の酸価によっても影響されるが、樹脂の酸価の他に、例えば、トナーの構成材料として用いる着色剤、ワックス、外添剤等の酸価や、トナーの製造条件（例えば、混練工程における、混練温度、スクリュウの回転速度や冷却工程における混練物の冷却速度等）等の要因が加味されて、総合的に決まるものである。このように、トナーの酸価は、樹脂の酸価のみで決まるものではない。

【0247】

本発明は、トナーの酸価が、 8.0 KOHmg/g 以下であることを特徴とする。このように、トナーの酸価を 8.0 KOHmg/g 以下にすることにより、トナーの環境特性（特に、耐湿性）を優れたものとすることができる。ところで、一般に、このように酸価を低くすると、トナーの帯電量が低下し、帯電制御が困難になるという問題が生じる。しかし、本発明のトナーは、前述したように、結晶性の高い結晶性ブロックを有するブロックポリエステルを含むポリエステル系樹脂を使用するものである。前記結晶のような硬い成分を含むことにより、トナーの粒子間での摩擦やトナー粒子（母粒子）と外添剤との間での摩擦による帯電（摩擦帯電性）が起こりやすくなる。したがって、低酸価であっても、トナーの帯電性が優れたものとなり、トナーの帯電量を適切な値に制御することができる。また、低酸価であるから、トナーの環境特性（特に、耐湿性）にも優れている。すなわち、本発明のトナーは、帯電特性と環境特性とを両方とも兼ね備えたものとなる。

【0248】

一方、トナーの酸価が 8.0 KOHmg/g を超えると、トナーの化学的安定性が低下し、また、環境特性（特に、耐湿性）が低下する。また、トナーの酸価が 8.0 KOHmg/g を超えると、トナーの帯電量の絶対値は大きくなるが、トナーの帯電性が不安定になり、各トナー粒子間での帯電量のバラツキが大きくなる。

【0249】

このように、本発明では、トナーの酸価を 8.0 KOHmg/g 以下にするものであるが、特に、トナーの酸価は、 $0.01 \sim 3.0 \text{ KOHmg/g}$ であるのが好ましく、さらに $0.01 \sim 1.0 \text{ KOHmg/g}$ であるのがより好ましい。トナーの酸価が上記範囲内であると、特に安定した帯電性が得られ、トナーの環境特性（特に、耐湿性）はさらに向上する。

【0250】

なお、前述したポリエステル系樹脂を用いずに、トナーの酸価を低くした場合、上述したような効果が十分に得られない。

【0251】

また、本発明のトナーは、後述するような定着ニップ部を有する定着装置で用いた場合において、トナー粒子が定着ニップ部を通過するのに要する時間を Δt [秒]、トナーの0.01秒での緩和弾性率を初期緩和弾性率 $G(0.01)$ とし、さらに、トナーの Δt 秒での緩和弾性率を $G(\Delta t)$ としたとき、 $G(0.01)/G(\Delta t) \leq 10$ の関係を満足するのが好ましく、 $1 \leq G(0.01)/G(\Delta t) \leq 8$ の関係を満足するのがより好ましく、 $1 \leq G(0.01)/G(\Delta t) \leq 6$ の関係を満足するのがさらに好ましい。このような関係を満足することにより、トナー粒子の弾性率低下によるトナーの泣き別れ、オフセットが特に発生し難くなる。これに対し、 $G(0.01)/G(\Delta t)$ が10を超えると、トナーの泣き別れ、オフセットが発生し易くなる。トナーの緩和弾性率は、例えば、トナーの構成材料の組成（例えば、ブロックポリエステル、非晶性ポリエステルの分子量、モノマー成分、ランダム性や、ワックス、外添剤の組成、各構成成分の含有量等）や、トナーの製造条件（例えば、混練工程における原料温度、混練時間や、冷却工程における混練物の冷却速度、熱球形化工程における処理温度等）により、調節することができる。

【0252】

また、本発明のトナー中には、通常、主としてブロックポリエステルの結晶性ブロックにより構成された結晶が存在する。

【0253】

このような結晶は、その平均長さ（長手方向の平均長さ）が10～1000 nmであるのが好ましく、50～700 nmであるのがより好ましい。結晶の長さがこのような範囲の値であると、トナーの形状の安定性が特に優れたものとなり、機械的ストレスに対し、特に優れた安定性を示すものとなる。特に、トナー粒子の表面付近に、外添剤がより確実に保持されることとなり（外添剤が母粒子中に埋没するのを効果的に防止することができ）、トナー粒子は、現像装置等における安定性に特に優れたものとなり、また、フィルミング等の発生を生じ難いものとなる。なお、前記結晶の大きさは、例えば、原料成分として用いるブロックポリエステルの製造条件等を制御することによりブロックポリエステルの分子量やランダム性を変更したり、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとの配

合比を変更したり、前述した混練工程、冷却工程の条件を変更すること等により、適宜調整することができる。

【0254】

特に、トナーがルチルアナターゼ型の酸化チタンを含むものである場合、次の関係を満足するのが好ましい。すなわち、略紡錘形状のルチルアナターゼ型の酸化チタンの平均長軸径を D_1 [nm]、結晶の平均長さを L_C [nm] としたとき、 $0.01 \leq D_1 / L_C \leq 2$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.02 \leq D_1 / L_C \leq 1$ の関係を満足するのがより好ましい。このような関係を満足することにより、ルチルアナターゼ型の酸化チタンは、前述したような効果を十分に発揮しつつ、母粒子中に埋没し難いものとなる。その結果、トナーは、前述した機能を十分に保持し、かつ、機械的ストレスに対する安定性が特に優れたものになる。

【0255】

なお、結晶の平均長さは、透過型電子顕微鏡 (TEM)、小型 X 線散乱測定等により測定することができる。

【0256】

また、本発明のトナーは、ブロックポリエステルと、非晶性ポリエステルとができるだけ相溶しているものであるのが好ましい。これにより、各トナー粒子間での特性のばらつきが小さく、トナー全体としての特性がより安定したものとなり、本発明の効果がより顕著なものとなる。

【0257】

また、本発明のトナーは、非磁性一成分系のトナーに適用されるものであるのが好ましい。非磁性一成分系のトナーは、一般に、後述するような規制ブレードを有する画像形成装置に適用される。したがって、機械的ストレスに強い本発明のトナーは、非磁性一成分系のトナーとして用いたときに、前述したような効果をより顕著に発揮することができる。

【0258】

また、本発明のトナーが用いられる定着装置は、特に限定されないが、後述するような非接触型の定着装置に用いられるものであるのが好ましい。これにより

、ブロックポリエステルの結晶による定着ローラとの高い離型性と、低粘度の非生性ポリエステルによる定着性（定着強度）向上効果の、双方の利点が十分に発揮され、幅広い定着良好域が確保される。

【0259】

次に、本発明の定着装置、画像形成装置について説明する。

図5は、本発明の画像形成装置の好適な実施形態を示す全体構成図、図6は、図5の画像形成装置が有する現像装置の断面図、図7は、図5の画像形成装置に用いられる本発明の定着装置の詳細構造を示し、一部破断面を示す斜視図、図8は、図7の定着装置の要部断面図、図9は、図7の定着装置を構成する剥離部材の斜視図、図10は、図7の定着装置を構成する剥離部材の取付状態を示す側面図、図11は、図7の定着装置を上面から見た正面図、図12は、ニップ部の出口における接線に対する、剥離部材の配置角度を説明するための模式図、図13は、定着ローラ、加圧ローラの形状と、ニップ部の形状を模式的に示す図、図14は、図13（a）のX-X線における断面図、図15は、定着ローラ、加圧ローラの形状と、ニップ部の形状を模式的に示す図、図16は、図15（a）のY-Y線における断面図、図17は、定着ローラと、剥離部材とのギャップを説明するための断面図である。

【0260】

画像形成装置10の装置本体20内には、感光体ドラムからなる像担持体30が配設され、図示しない駆動手段によって図示矢印方向に回転駆動される。この像担持体30の周囲には、その回転方向に沿って、像担持体（感光体）30を一樣に帯電するための帯電装置40、像担持体30上に静電潜像を形成するための露光装置50、静電潜像を現像するためのロータリー現像装置60、像担持体30上に形成された単色のトナー像を一次転写するための中間転写装置70が配設されている。

【0261】

ロータリー現像装置60は、イエロー用現像装置60Y、マゼンタ用現像装置60M、シアン用現像装置60Cおよびブラック用現像装置60Kが支持フレーム600に装着され、支持フレーム600は図示しない駆動モータにより回転駆

動される構成になっている。これらの複数の現像装置 60Y、60C、60M、60K は、像担持体 30 の 1 回転毎に選択的に一つの現像装置の現像ローラ 604 が像担持体 30 に対向するように回転移動するようにされている。なお、各現像装置 60Y、60C、60M、60K には、各色のトナーが収納されたトナー収納部が形成されている。

【0262】

現像装置 60Y、60C、60M、60K は、いずれも同一の構造を有している。したがって、ここでは現像装置 60Y の構造について説明するが、現像装置 60C、60M、60K についても、構造、機能は同様である。

【0263】

図 6 に示すように現像装置 60Y では、その内部にトナー T を収容するハウジング 601 に供給ローラ 603 および現像ローラ 604 が軸着されており、当該現像装置 60Y が上記した現像位置に位置決めされると、「トナー担持体」として機能する現像ローラ 604 が像担持体（感光体）30 と当接してまたは所定のギャップを隔てて対向位置決めされるとともに、これらのローラ 603、604 が本体側に設けられた回転駆動部（図示省略）と係合されて所定方向に回転するように構成されている。この現像ローラ 604 は、現像バイアスを印加されるべく銅、ステンレス、アルミニウム等の金属または合金により円筒状に形成されている。

【0264】

また、現像装置 60Y では現像ローラ 604 の表面に形成されるトナー層の厚みを所定厚みに規制するための規制ブレード 605 が配置されている。この規制ブレード 605 は、ステンレスやリン青銅などの板状部材 605a と、板状部材 605a の先端部に取り付けられたゴムや樹脂部材などの弾性部材 605b とで構成されている。この板状部材 605a の後端部はハウジング 601 に固着されており、現像ローラ 604 の回転方向 D3 において、板状部材 605a の先端部に取り付けられた弾性部材 605b が板状部材 605a の後端部よりも上流側に位置するように配設されている。

【0265】

中間転写装置 7 0 は、駆動ローラ 9 0 および従動ローラ 1 0 0 と、両ローラにより図示矢印方向に駆動される中間転写ベルト 1 1 0 と、中間転写ベルト 1 1 0 の裏面で像担持体 3 0 に対向して配設された一次転写ローラ 1 2 0 と、中間転写ベルト 1 1 0 上の残留トナーを除去する転写ベルトクリーナ 1 3 0 と、駆動ローラ 9 0 に対向して配設され、中間転写ベルト 1 1 0 に形成された 4 色フルカラー像を記録媒体（紙等）上に転写するための二次転写ローラ 1 4 0 とからなっている。

【 0 2 6 6 】

装置本体 2 0 の底部には給紙カセット 1 5 0 が配設され、給紙カセット 1 5 0 内の記録媒体は、ピックアップローラ 1 6 0、記録媒体搬送路 1 7 0、二次転写ローラ 1 4 0、定着装置 1 9 0 を経て排紙トレイ 2 0 0 に搬送されるように構成されている。なお、2 3 0 は両面印刷用搬送路である。

【 0 2 6 7 】

上記構成からなる画像形成装置 1 0 の作用について説明する。図示しないコンピュータからの画像形成信号が入力されると、像担持体 3 0、現像装置 6 0 の現像ローラ 6 0 4 および中間転写ベルト 1 1 0 が回転駆動し、先ず、像担持体 3 0 の外周面が帯電装置 4 0 によって一様に帯電され、一様に帯電された像担持体 3 0 の外周面に、露光装置 5 0 によって第 1 色目（例えばイエロー）の画像情報に応じた選択的な露光がなされ、イエローの静電潜像が形成される。

【 0 2 6 8 】

一方、現像装置 6 0 Y では、2 つのローラ 6 0 3、6 0 4 が接触しながら回転することで、イエロートナーが現像ローラ 6 0 4 の表面に擦り付けられて所定の厚みのトナー層が現像ローラ 6 0 4 の表面に形成される。そして、規制ブレード 6 0 5 の弾性部材 6 0 5 b が現像ローラ 6 0 4 の表面に弾性的に当接して、現像ローラ 6 0 4 の表面上のトナー層を、所定の厚みに規制する。

【 0 2 6 9 】

像担持体 3 0 上に形成された潜像位置には、イエロー用現像装置 6 0 Y が回転してその現像ローラ 6 0 4 が当接し、これによってイエローの静電潜像のトナー像が像担持体 3 0 上に形成され、次に、像担持体 3 0 上に形成されたトナー像は

一次転写ローラ 120 により中間転写ベルト 110 上に転写される。このとき、二次転写ローラ 140 は中間転写ベルト 110 から離間されている。

【0270】

上記の処理が画像形成信号の第 2 色目、第 3 色目、第 4 色目に対して、像担持体 30 と中間転写ベルト 110 の 1 回転による潜像形成、現像、転写が繰り返され、画像形成信号の内容に応じた 4 色のトナー像が中間転写ベルト 110 上において重ねられて転写される。そして、このフルカラー画像が二次転写ローラ 140 に達するタイミングで、記録媒体が搬送路 170 から二次転写ローラ 140 に供給され、このとき、二次転写ローラ 140 が中間転写ベルト 110 に押圧されるとともに二次転写電圧が印加され、中間転写ベルト 110 上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写される。そして、この記録媒体上に転写されたトナー像は定着装置 190 により加熱加圧され定着される。中間転写ベルト 110 上に残留しているトナーは転写ベルトクリーナ 130 によって除去される。

【0271】

なお、両面印刷の場合には、定着装置 190 を出た記録媒体は、その後端が先端となるようにスイッチバックされ、両面印刷用搬送路 230 を経て、二次転写ローラ 140 に供給され、中間転写ベルト 110 上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写され、再び定着装置 190 により加熱加圧され定着される。

【0272】

図 5 において、本発明に係わる定着装置 190 は、熱源を有する定着ローラ 210 とこれに圧接される加圧ローラ 220 とから構成され、定着ローラ 210 と加圧ローラ 220 の軸を結ぶ線は水平線から θ の角度を有するように配置されている。なお、 $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ である。

【0273】

次に定着装置 190 について、詳細に説明する。

図 7 および図 11 において、ハウジング 240 内には定着ローラ 210 が回転自在に装着され、定着ローラ 210 の一端には駆動ギヤ 28 が連結されている。そして、定着ローラ 210 に対向して加圧ローラ 220 が回転自在に装着されている。加圧ローラ 220 の軸方向長さは定着ローラ 210 のそれよりも短く、そ

の空いたスペースに軸受 250 が設けられて、加圧ローラ 220 の両端は軸受 250 により支持されている。軸受 250 には加圧レバー 260 が回動可能に設けられ、加圧レバー 260 の一端とハウジング 240 間には加圧スプリング 270 が配設され、これにより加圧ローラ 220 と定着ローラ 210 が加圧されるように構成されている。

【0274】

図 8 において、定着ローラ 210 は、内部にハロゲンランプ等の熱源 210 a を有する金属製の筒体 210 b、筒体 210 b の外周に設けられたシリコンゴム等からなる弾性層 210 c と、弾性層 210 c の表面に被覆されたフッ素ゴム、フッ素樹脂（例えばパーテトラフロロエチレン（PTFE））よりなる表層（図示せず）と、筒体 210 b に固定された回転軸 210 d とから構成されている。

【0275】

加圧ローラ 220 は、金属製の筒体 220 b と、筒体 220 b に固定された回転軸 220 d と、回転軸 220 d を軸支持する軸受 250 と、定着ローラ 210 と同様に、筒体 220 b の外周に設けられた弾性層 220 c と、弾性層 220 c の表面に被覆されたフッ素ゴム、フッ素樹脂よりなる表層（図示せず）とから構成されている。定着ローラ 210 の弾性層 210 c の厚みは、加圧ローラ 220 の弾性層 220 c の厚みより極端に小さくし、これにより加圧ローラ 220 側が凹状にへこむような定着ニップ部（ニップ部）340 が形成されている。

【0276】

図 7 および図 8 に示すように、ハウジング 240 の両側面には、支持軸 290、300 が設けられており、この支持軸 290、300 にそれぞれ定着ローラ 210 側の剥離部材 310 と加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 が回動自在に装着されている。これにより、定着ローラ 210 と加圧ローラ 220 の軸方向で定着ニップ部 340 の記録媒体搬送方向下流側に剥離部材 310、320 が配設されることになる。

【0277】

定着ローラ 210 側の剥離部材 310 は、図 9 および図 10 に示すように、樹脂シートまたは金属シートを基材とし、該基材表面にフッ素系樹脂層を形成して

いる。剥離部材 310 は、プレート状の剥離部（基材）310 a と、剥離部 310 a の後方で定着ローラ 210 側に L 字状に折曲された折曲部 310 b と、剥離部 310 a の両側端で下方向に折曲された支持片 310 c と、支持片 310 c に形成された嵌合穴 310 d と、剥離部 310 a の両側端前方に延設されたガイド部 310 e とから構成されている。

【0278】

剥離部 310 a は、定着ニップ部 340 の出口（ニップ出口 341）に向けて傾斜するように配置され、剥離部 310 a の先端は定着ローラ 210 に非接触でかつ近接されている。支持片 310 c の嵌合穴 310 d には、図 8 で説明した支持軸 290 が嵌合されている。ガイド部 310 e は、スプリング 33 によりハウジング 240 に付勢され、これによりガイド部 310 e の先端は定着ローラ 210 に当接されており、その結果、剥離部 310 a の先端と定着ローラ 210 表面との間のギャップが常時一定になるようにされている。

【0279】

加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 は、定着ローラ 210 側の剥離部材と同様の形状であるが、図 7 および図 8 に示すように、剥離部 320 a の先端は剥離部 310 a の先端よりも記録媒体搬送方向下流側に配置されている。また、ガイド部 320 e の先端は加圧ローラ 220 の軸受 250 の周面に P 点で当接されており、これにより、剥離部 320 a の先端と加圧ローラ 220 表面との間のギャップが常時一定になるようにされている。

【0280】

本実施形態では、図 7 および図 8 に示すように、定着ローラ 210 と加圧ローラ 220 の軸方向でニップ部 340 の記録媒体搬送方向下流側に剥離部材 310、320 を配設している。定着ローラ 210 側の剥離部材 310 の先端は、ニップ部 340 の出口に向けて傾斜するように配置され、定着ローラ 210 に非接触でかつ近接されている。加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 の先端は、定着ローラ 210 側の剥離部材 310 の先端よりも記録媒体搬送方向下流側に配置されている。

【0281】

図10に示すように、定着ローラ210側の剥離部材310は、そのガイド部310eが、スプリング33によりハウジング240に付勢され、これによりガイド部310eの先端は定着ローラ210に当接されており、その結果、剥離部310aの先端と定着ローラ210表面との間のギャップが常時一定になるように位置決めを行っている。

【0282】

加圧ローラ220側の剥離部材320は、定着ローラ210側の剥離部材と同様の形状であり、図7および図8に示すように、剥離部320aの先端は剥離部310aの先端よりも記録媒体搬送方向下流側に配置され、また、ガイド部320eの先端は加圧ローラ220の軸受250の表面にP点で当接されており、これにより剥離部320aの先端と加圧ローラ220表面との間のギャップが常時一定になるように位置決めを行っている。そのために、図11に示すように、加圧ローラ220の軸方向長さは定着ローラ210のそれよりも短く、その空いたスペースに軸受250が設けられ、加圧ローラ220の両端は軸受250により支持されている。

【0283】

両面印刷の場合、片面に印刷された記録媒体は定着ローラ210側の剥離部材310により剥離された後、記録媒体の後端が先端となるようにスイッチバックされ、両面印刷用搬送路230を経て二次転写ローラ140に供給され、中間転写ベルト110上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写され、再び定着ローラ210により加熱加圧され定着され、このとき、加圧ローラ220に付着し巻き付いてしまう記録媒体は、加圧ローラ220側の剥離部材320により剥離されることになる。

【0284】

上記のように、本実施形態の定着装置では、定着ローラおよび加圧ローラの軸方向かつ定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、定着ローラおよび加圧ローラに近接して配設される剥離部材を備え、前記定着ローラ側の剥離部材の位置決めは定着ローラ表面で行ない、前記加圧ローラ側の剥離部材の位置決めは加圧ローラの軸受表面で行うので、定着ローラおよび加圧ローラからの記録媒体の剥離

性を向上させることができる。

【0285】

また、本実施形態では、図12に示すように、定着ローラ210と加圧ローラ220とを略水平状態に配置し、記録媒体500を定着ニップ部340から上方に排出する方式を採用しているが、定着ニップ部340のニップ出口341の接線Sに対する、剥離部材310の配置角度 θ_A を、 $-5 \sim 25^\circ$ の範囲に設定するのが好ましい。定着ニップ部340のニップ出口341の接線Sに対する、剥離部材310の配置角度 θ_A をこのような範囲の値に設定することにより、画像にすじが発生し難くなり、また、剥離性が良好になる。なお、配置角度 θ_A は、定着ローラ210側を「+」、加圧ローラ側を「-」とする。

【0286】

また、定着ローラ210、加圧ローラ220は、例えば、それぞれの軸方向において外径寸法がほぼ一定のもの（略円筒形状を有するものであってもよいが、外径寸法が両端部付近で小さく中央部付近で大きい、いわゆるクラウン形状や、外径寸法が両端部付近で大きく中央部付近で小さい、いわゆる逆クラウン形状等を有するものであってもよい。

【0287】

例えば、定着ローラ210、加圧ローラ220が図13に示すように、逆クラウン形状を有するものである場合、剥離部材310の断面形状は、図14に示すようなものであるのが好ましい。また、定着ローラ210、加圧ローラ220が図15に示すように、クラウン形状を有するものである場合、剥離部材310の断面形状は、図16に示すようなものであるのが好ましい。

【0288】

このように、定着ローラ210に沿って配設された剥離部材310がニップ部340のニップ出口341の形状に沿う形状を有するものであると、剥離の際に、剥離部材310の定着ローラ210側の側縁と、記録媒体との接点が増え、両者の接触圧力が一部に集中することに起因する弊害、例えば、記録媒体の巻きこみや形成された画像における乱れ、すじの発生等を効果的に防止、抑制することができる。

【0289】

また、図17に示すように、定着装置190では、定着ローラ210の軸方向の端部付近における、定着ローラ210と剥離部材310とのギャップG2 [μ m] が、定着ローラ210の軸方向の中央部付近における、定着ローラ210と剥離部材310とのギャップG1 [μ m] より大きくなっているのが好ましい。このような関係を満足することにより、以下のような効果が得られる。

【0290】

すなわち、剥離部材310は、その長さ方向の中央部付近で、定着ローラ210とのギャップが小さいため、剥離性を大きく損なうことなく、ギャップ管理を簡便にでき、また、定着装置190の製造も容易になる。また、異物の侵入や紙詰まりが発生した場合であっても、これらによる剥離部材310や定着ローラ210へのダメージを生じ難く、剥離部材310、定着ローラの耐久性、信頼性が向上し、定着装置190、画像形成装置10としての耐久性、信頼性も向上する。なお、上記のようなG1とG2との関係は、例えば、剥離部材310を弓型形状にしたり、剥離部材310の先端部310fを弓型形状にしたり、定着ローラ210をクラウン形状にすることにより満足させることができる。

【0291】

上記のような定着装置においては、定着ニップ部340の長さは、トナー粒子が前記定着ニップ部340を通過するのに要する時間が0.02～0.2秒となるようなものであるのが好ましく、0.03～0.1秒であるのがより好ましい。トナー粒子が前記定着ニップ部340を通過するのに要する時間がこのような範囲の値であると、トナーが溶融温度まで昇温され、かつ溶融しすぎず定着ローラへの離型性が十分に確保される。

【0292】

また、定着装置190は、高速印刷（高速定着、高速画像形成）に適したものであり、具体的には、記録媒体500の送り速度（繰り出し速度）が0.05～1m/秒であるのが好ましく、0.2～0.5m/秒であるのがより好ましい。このように、本発明では、比較的高速で記録媒体500にトナーを定着した場合であっても、画像にすじや乱れが発生するのを防止することができ、また、記録

媒体 500 の巻きこみ等の剥離不良を発生し難い。

【0293】

また、運転時における、定着ニップ部 340 の温度は、100～200℃であるのが好ましく、120～200℃であるのがより好ましい。定着ニップ部 340 の温度がこのような範囲の値であると、紙通過時の温度低下（温度ドロップ）によるトナーの定着強度の低下を十分に防止することができる。

【0294】

また、運転時における、定着設定温度（定着ローラ 210 表面の設定温度）は、110～220℃であるのが好ましく、130～200℃であるのがより好ましい。定着ローラ 210 の設定温度がこのような範囲の値であると、トナーの定着強度確保と昇温時間（ウォームアップタイム）の短縮が両立できる。

【0295】

以上説明したような定着装置 190 は、上述したように、高速印刷（高速定着、高速画像形成）に適している。しかしながら、このような定着装置では、トナーの定着した記録媒体が剥離部材に接触する際にもトナーが高温状態になっているため、従来のトナーを用いた場合には、剥離部材との接触により、定着画像に乱れやすじを生じる可能性がある。また、定着したトナーが溶融した状態（低粘度の状態）で剥離部材と接触すると、記録媒体を確実に剥離するのが困難になる可能性もある。

【0296】

その一方で、前述した定着装置 190 は、本発明のトナーを好適に適用することができる。すなわち、本発明のトナーは、軟化点が比較的低い非晶性ポリエステルを含んでいるため、定着ニップ部 340 を通過する際に記録媒体に確実に定着されるものであるとともに、本発明のトナーは、結晶性ブロックを有するブロックポリエステルを含むものであるため、その内部に、高硬度で適度な大きさを有する結晶が析出したものになり易い。このような結晶が存在することにより、定着時のように比較的高い温度となる場合においても、トナーの溶融粘度を所定値より低くさせないようにすることができ、定着時等においても部分的に硬いサイトが存在することになる。その結果、トナーの定着画像が、剥離部材と接触し

た場合においても、形成された画像に乱れやすじを生じ難い。また、本発明のトナーが定着された記録媒体では、剥離不良が特に起こり難く、剥離部材により定着ローラから確実に剥離される。

【0297】

以上、本発明のトナー、定着装置および画像形成装置について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0298】

例えば、本発明のトナーは、前述したような方法で製造されたものに限定されない。例えば、前述した実施形態では、造粒工程を経て得られたトナー製造用粉末に外添処理を施すことにより得られるものとして説明したが、外添処理を施さずに、造粒工程により得られた粉末（トナー製造用粉末）をそのままトナーとして用いてもよい。また、前述した実施形態では、粉碎工程後に、熱球形化処理を施すものとして説明したが、このような熱球形化処理は省略してもよい。また、前述した実施形態では、トナーの製造方法として、粉碎法を用いた構成について説明したが、本発明のトナーは、スプレードライ法、重合法等により得られるものであってもよい。

【0299】

また、前述した実施形態では、ルチルアナターゼ型酸化チタンは、外添剤として添加されるものとして説明したが、例えば、ルチルアナターゼ型酸化チタンを混練工程に供される原料の一成分として用いることにより、トナーの内部に含まれるものとしてもよい。

【0300】

また、前述した実施形態では、結晶性を示す指標として示差走査熱量分析（DSC）による融点の吸熱ピークの測定で得られる ΔT について説明したが、結晶性を示す指標は、これに限定されない。例えば、結晶性を表す指標としては、密度法、X線法、赤外線法、核磁気共鳴吸収法等により測定される結晶化度等を用いてもよい。

【0301】

また、前述した実施形態では、トナー製造用粉末は、粉碎法により得られたも

のを用いたものとして説明したが、重合法、スプレードライ法等、その他の方法により製造されたものであってもよい。

【0302】

また、前述した実施形態では、熱球形化処理を乾式の条件で行う構成について説明したが、熱球形化処理は、例えば、溶液中等の湿式の条件で行ってもよい。

【0303】

また、前述した実施形態では、混練機として、連続式の2軸スクリュウ押出機を用いる構成について説明したが、原料の混練に用いる混練機はこれに限定されない。原料の混練には、例えば、ニーダーやバッチ式の三軸ロール、連続2軸ロール、ホイールミキサー、ブレード型ミキサー等の各種混練機を用いることができる。

【0304】

また、図示の構成では、スクリュウを2本有する構成の混練機について説明したが、スクリュウは1本であってもよいし、3本以上であってもよい。

【0305】

また、前述した実施形態では、冷却機として、ベルト式のものをを用いた構成について説明したが、例えば、ロール式（冷却ロール式）の冷却機を用いてもよい。また、混練機の押出口から押し出された混練物の冷却は、前記のような冷却機を用いたものに限定されず、例えば、空冷等により行うものであってもよい。

【0306】

また、本発明の定着装置、画像形成装置は、前述した実施形態のようなものに限定されず、定着装置、画像形成装置を構成する各部は、同様の機能を発揮する任意の構成のものと置換することができる。

【0307】

例えば、前述した実施形態では、接触型の定着装置について説明したが、本発明では、このような接触型の定着装置に限定されず、非接触型の定着装置に適用されるものであってもよい。

【0308】

【実施例】

〔1〕 ポリエステルの製造

トナーの製造に先立ち、以下に示す3種のポリエステルA、A'、B、C、Dを製造した。

【0309】

〔1. 1〕 ポリエステルA（非晶性ポリエステル）の製造

まず、ネオペンチルグリコール：36モル部、エチレングリコール：36モル部、1,4-シクロヘキサジオール：48モル部、テレフタル酸ジメチル：90モル部、無水フタル酸：10モル部の混合物を用意した。

【0310】

2リットル4つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を常法に従い設置し、前記のジオール成分とジカルボン酸成分との混合液：1000gと、エステル化縮合触媒（チタンテトラブトキシド（PPB））：1gとを、前記2リットル4つ口フラスコ内に入れた。その後、材料温度：180℃で、生成する水、メタノールを蒸留塔より流出させながら、エステル化反応を進行させた。蒸留塔から水、メタノールが流出しなくなった時点で、2リットル4つ口フラスコから蒸留塔を取り外すと同時に、真空ポンプに接続した。系内の圧力を5mmHg以下に減圧した状態で、温度を200℃とし、攪拌回転数：150rpm攪拌することにより、縮合反応で発生した遊離ジオールを系外に排出し、その結果得られた反応物をポリエステルA（PES-A）とした。

【0311】

得られたポリエステルAについて、示差走査熱量分析装置による融点の吸熱ピークの測定を試みた。その結果、融点の吸収ピークであると判断できるようなシャープなピークは、確認することができなかった。また、ポリエステルAの軟化点 $T_{1/2}$ は、111℃、ガラス転移点 T_g は、60℃、重量平均分子量 M_w は、 1.3×10^4 であった。

【0312】

〔1. 2〕 ポリエステルA'（非晶性ポリエステル）の製造

まず、ネオペンチルグリコール：40モル部、エチレングリコール：30モル

部、1, 4-シクロヘキサジオール: 30モル部、テレフタル酸ジメチル: 105モル部、無水フタル酸: 15モル部の混合物を用意した。

【0313】

2リットル4つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を常法に従い設置し、前記のジオール成分とジカルボン酸成分との混合液: 1000gと、エステル化縮合触媒（チタンテトラブトキシド（PPB））: 1gとを、前記2リットル4つ口フラスコ内に入れた。その後、材料温度: 180℃で、生成する水、メタノールを蒸留塔より流出させながら、エステル化反応を進行させた。蒸留塔から水、メタノールが流出しなくなった時点で、2リットル4つ口フラスコから蒸留塔を取り外すと同時に、真空ポンプに接続した。系内の圧力を5mmHg以下に減圧した状態で、温度を200℃とし、攪拌回転数: 150rpm攪拌することにより、縮合反応で発生した遊離ジオールを系外に排出し、その結果得られた反応物をポリエステルA（PES-A）とした。

【0314】

得られたポリエステルAについて、示差走査熱量分析装置による融点の吸熱ピークの測定を試みた。その結果、融点の吸収ピークであると判断できるようなシャープなピークは、確認することができなかった。また、ポリエステルAの軟化点 $T_{1/2}$ は、110℃、ガラス転移点 T_g は、62℃、重量平均分子量 M_w は、 1.1×10^4 であった。

【0315】

[1. 2] ポリエステルB（ブロックポリエステル）の製造

2リットル4つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を常法に従い設置し、上記[1. 1]で得られたポリエステルA: 70モル部とジオール成分としての1, 4-ブタンジオール: 15モル部とジカルボン酸成分としてのテレフタル酸ジメチル: 15モル部との混合液: 1000gと、エステル化縮合触媒（チタンテトラブトキシド（PPB））: 1gとを、前記2リットル4つ口フラスコ内に入れた。その後、材料温度: 200℃で、生成する水、メタノールを蒸留塔より流出させながら、エステル化反応

を進行させた。蒸留塔から水、メタノールが流出しなくなった時点で、2リットル4つ口フラスコから蒸留塔を取り外すとともに、真空ポンプに接続した。系内の圧力を5 mmHg以下に減圧した状態で、温度を220℃とし、攪拌回転数: 150 rpm攪拌することにより、縮合反応で発生した遊離ジオールを系外に排出し、その結果得られた反応物をポリエステルB (PES-B) とした。

【0316】

示差走査熱量分析装置を用いた測定での、ポリエステルBの融点の吸熱ピークの中心値 T_{mp} は、218℃、ショルダーピーク値 T_{ms} は、205℃であった。また、測定で得られた示差走査熱量分析曲線から、求められたポリエステルBの融解熱 E_f は、18 mJ/mgであった。また、ポリエステルBの軟化点 $T_{1/2}$ は、149℃、ガラス転移点 T_g は、64℃、重量平均分子量 M_w は、 2.8×10^4 であった。

【0317】

[1.3] ポリエステルC (ブロックポリエステル) の製造

2リットル4つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を常法に従い設置し、上記[1.1]で得られたポリエステルA': 90モル部とジオール成分としての1,4-ブタンジオール: 5モル部とジカルボン酸成分としてのテレフタル酸ジメチル: 5モル部との混合液: 1000gと、エステル化縮合触媒(チタンテトラブトキシド(PPB)): 1gとを、前記2リットル4つ口フラスコ内に入れた。その後、材料温度: 200℃で、生成する水、メタノールを蒸留塔より流出させながら、エステル化反応を進行させた。蒸留塔から水、メタノールが流出しなくなった時点で、2リットル4つ口フラスコから蒸留塔を取り外すとともに、真空ポンプに接続した。系内の圧力を5 mmHg以下に減圧した状態で、温度を220℃とし、攪拌回転数: 150 rpm攪拌することにより、縮合反応で発生した遊離ジオールを系外に排出し、その結果得られた反応物をポリエステルC (PES-C) とした。

【0318】

示差走査熱量分析装置を用いた測定での、ポリエステルCの融点の吸熱ピークの中心値 T_{mp} は、195℃、ショルダーピーク値 T_{ms} は、182℃であった

。また、測定で得られた示差走査熱量分析曲線から、求められたポリエステルCの融解熱 E_f は、 10 mJ/mg であった。また、ポリエステルCの軟化点 $T_{1/2}$ は、 120°C 、ガラス転移点 T_g は、 64°C 、重量平均分子量 M_w は、 2.1×10^4 であった。

【0319】

[1. 4] ポリエステルD（ブロックポリエステルではなく、結晶性の高いポリエステル）の製造

2リットル4つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を常法に従い設置し、ジオール成分としての1, 4-ブタンジオール：50モル部gとジカルボン酸成分としてのテレフタル酸ジメチル：60モル部との混合物：1000gと、エステル化縮合触媒（チタンテトラブトキシド（PPB））：1gとを、前記2リットル4つ口フラスコ内に入れた。その後、材料温度： 260°C で、生成する水、メタノールを蒸留塔より流出させながら、エステル化反応を進行させた。蒸留塔から水、メタノールが流出しなくなった時点で、2リットル4つ口フラスコから蒸留塔を取り外すとともに、真空ポンプに接続した。系内の圧力を 5 mmHg 以下に減圧した状態で、温度を 280°C とし、攪拌回転数： 150 rpm 攪拌することにより、縮合反応で発生した遊離ジオールを系外に排出し、その結果得られた反応物をポリエステルD（PES-D）とした。

【0320】

示差走査熱量分析装置を用いた測定での、ポリエステルDの融点の吸熱ピークの中心値 T_{mp} は、 228°C 、ショルダーピーク値 T_{ms} は、 215°C であった。また、測定で得られた示差走査熱量分析曲線から、求められたポリエステルDの融解熱 E_f は、 35 mJ/mg であった。また、ポリエステルDの軟化点 $T_{1/2}$ は、 180°C 、ガラス転移点 T_g は、 70°C 、重量平均分子量 M_w は、 2.0×10^4 であった。

【0321】

なお、上記の各樹脂材料についての融点、軟化点、ガラス転移点、重量平均分子量の測定は、以下のようにして行った。

【0322】

融点 T_m の測定は示差走査熱量計DSC（セイコー電子工業社製、DSC220型）を用いて、次のようにして行った。まず、樹脂サンプルを、昇温速度：10℃/分で200℃まで昇温した後、降温速度：10℃/分で0℃まで降温した。その後、昇温速度：10℃/分で昇温し、その際の結晶融解による吸熱の最大ピーク温度（2ndラン時）を、融点 T_m として求めた。

【0323】

軟化点 $T_{1/2}$ の測定は、細管式レオメータ（島津製作所社製、フローテストCFT-500型）を用いて行った。サンプル量：1g、ダイ孔径：1mm、ダイ長さ：1mm、荷重：20kgf、予熱時間：300秒、測定開始温度：50℃、昇温速度：5℃/分という条件で、サンプルを押出し、流出開始時点と、流出終了時点との間のピストンストロークの変動幅が1/2の時点での温度（1/2法温度）を軟化点 $T_{1/2}$ として求めた（図3参照）。

【0324】

ガラス転移点 T_g の測定は、示差走査熱量計DSC（セイコー電子工業社製、DSC220型）を用いて、上記の融点の測定と同時に行った。上記融点の測定方法で説明した2ndラン時の、ガラス転移前後のベースライン指定点の2点間の微分値最大値（DSCデータの最大傾斜点）の接線と、ガラス転移前のベースラインの延長線との交点を、ガラス転移点 T_g として求めた。

【0325】

重量平均分子量 M_w の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィーGPC（東ソー社製、HLC-8220型）を用いて以下のようにして行った。

【0326】

まず、樹脂サンプル1gをTHF（テトラヒドロフラン）に溶解させ、1mLのTHF溶液（不溶分を含む）を得た。このTHF溶液を遠心分離専用のサンプル瓶に注入し、遠心分離機で、2000rpm、5分間の条件で遠心分離を行い、その上澄み液サンプルをLCR13-LH（孔径：0.5μm）でろ過し、ろ液を得た。

【0327】

このようにして得られたろ液を、カラム：TSK gel SuperHZ4000+SuperHZ4000（東ソー社製）、流速：0.5mL/分、温度：25℃、溶媒：THFという条件で、ゲル浸透クロマトグラフィーGPC（東ソー社製、HLC-8220型）を用いて分離し、その結果として得られたチャートに基づき、樹脂サンプルの重量平均分子量Mwを求めた。なお、標準試料としては、単分散ポリスチレンを用いた。

【0328】

[2] トナーの製造

以下のようにして、トナーを製造した。

【0329】

（実施例1）

まず、非晶性ポリエステルとしてポリエステルA：80重量部、ブロックポリエステルとしてポリエステルB：20重量部、着色剤としてキナクリドン（P. R. 122）：6重量部、帯電制御剤としてサリチル酸クロム錯体（ボントロンE-81）：1重量部、ワックスとしてカルナウバワックス：2重量部を用意した。

【0330】

これらの各成分を20L型のヘンシェルミキサーを用いて混合し、トナー製造用の原料を得た。

【0331】

次に、この原料（混合物）を、図1に示すような2軸混練押出機（東芝機械社製、TEM-41型）を用いて、混練した。

【0332】

2軸混練押出機のプロセス部の全長は160cm、第1の領域の長さは32cm、第2の領域の長さは80cm、第3の領域の長さは16cmとした。

【0333】

また、プロセス部における原料の温度が、第1の領域において240℃、第2の領域において100℃、第3の領域において100℃となるように設定した。

【0334】

また、スクリーンの回転速度は 120 rpm とし、原料の投入速度は 20 kg / 時間とした。

【0335】

このような条件から求められる、原料が第 1 の領域を通過するのに要する時間は約 1.5 分間、第 2 の領域を通過するのに要する時間は約 3 分間である。

【0336】

プロセス部で混練された原料（混練物）は、ヘッド部を介して 2 軸混練押出機の外部に押し出した。ヘッド部内における混練物の温度は、110℃となるように調節した。

【0337】

このようにして 2 軸混練押出機の押出口から押し出された混練物を、図 1 中に示すような冷却機を用いて、冷却した。冷却工程直後の混練物の温度は、約 46℃であった。

【0338】

混練物の冷却速度は、 $-7^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であった。また、混練工程の終了時から冷却工程が終了するのに要した時間は、10 秒であった。

【0339】

上記のようにして冷却された混練物を粗粉碎（平均粒径：1～2 mm）し、引き続き微粉碎した。混練物の粗粉碎にはハンマーミルを用い、微粉碎にはジェット粉碎機（ホソカワミクロン社製、200AFG）を用いた。なお、微粉碎は、粉碎エア圧：500 [kPa]、ロータ回転数：7000 [rpm] で行った。

【0340】

このようにして得られた粉碎物を気流分流機（ホソカワシクロン製 100ATP）で分級した。

【0341】

その後、分級した粉碎物（トナー製造用粉末）に、熱球形化処理を施した。熱球形化処理は、熱球形化装置（日本ニューマチック社製、SFS3 型）を用いて行った。熱球形化処理時における雰囲気温度は、270℃とした。

【0342】

その後、熱球形化処理を施した粉末に対し、外添剤を付与してトナーを得た。外添剤の付与は、20 L型のヘンシェルミキサーを用いて、熱球形化処理を施した粉末：100重量部と、外添剤：2.5重量部とを混合することにより行った。外添剤としては、負帯電性小粒径シリカ（平均粒径：12 nm）：1重量部と、負帯電性大粒径シリカ（平均粒径：40 nm）：0.5重量部と、ルチルアナターゼ型の酸化チタン（略紡錘形状、平均長軸径：30 nm、：1重量部とを用いた。なお、負帯電性シリカ（負帯電性小粒径シリカ、負帯電性大粒径シリカ）としては、ヘキサメチルジシラザンで表面処理（疎水化処理）を施したものを用いた。また、ルチルアナターゼ型の酸化チタンとしては、結晶構造がルチル型の酸化チタンと、結晶構造がアナターゼ型の酸化チタンとの比率が、90：10で、300～350 nmの波長領域の光を吸収するものを用いた。

【0343】

ただし、上記のようなトナーの製造は、製造前後での、各樹脂材料の重量平均分子量の変化率が±10%以内、融点、軟化点、ガラス転移点の変化量が±10℃以内となるような条件で行った。

【0344】

最終的に得られたトナーの平均粒径は、7.5 μmであった。また、得られたトナーの平均円形度Rは、0.96であった。また、トナーの酸価は、0.8 mg KOH/gであった。また、トナー中における結晶の平均長さは、500 nmであった。また、得られたトナーにおける外添剤の被覆率は、160%であった。また、トナー中に含まれるルチルアナターゼ型の酸化チタンの内、遊離外添剤として存在しているものの割合（遊離率）は、1.2%であった。

【0345】

なお、円形度の測定は、フロー式粒子像解析装置（シスメックス（株）社製、FPIA-2000）を用いて、水分散系で行った。ただし、円形度Rは、下記式（I）で表されるものとする。

$$R = L_0 / L_1 \cdots (I)$$

（ただし、式中、 L_1 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の周囲長、 L_0 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の面積に等しい面積の真円の周

囲長を表す。)

【0346】

また、トナー中における結晶の平均長さは、透過型電子顕微鏡 (TEM) による測定の結果から求めた。

【0347】

(実施例 2、3)

混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量、ポリエステル B の含有量を表 1 に示すようにした以外は、前記実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0348】

(実施例 4)

ポリエステル B の代わりに、ポリエステル C を用い、混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量 80 重量部、ポリエステル C の含有量 20 重量部とした以外は、前記実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

【0349】

(実施例 5)

ポリエステル A の代わりに、ポリエステル A' を用い、混練工程に供する原料中におけるポリエステル A' の含有量 30 重量部、ポリエステル B の含有量 70 重量部とした以外は、前記実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0350】

(実施例 6、7)

混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量、ポリエステル B の含有量およびカルナウバワックスの含有量を表 1 に示すようにした以外は、前記実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

【0351】

(実施例 8)

カルナウバワックスの代わりに、酸化ポリエチレンワックスを用いて、混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量 80 重量部、ポリエステル B の含有量 20 重量部、および酸化ポリエチレンワックスの含有量 3 重量部とした

以外は、前記実施例 1 と同様にして、トナーを製造した。

【0352】

(実施例 9)

混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量 80 重量部、ポリエステル B の含有量 20 重量部とし、さらに外添工程で加える外添剤として、ルチルアナターゼ型の酸化チタンを用いなかった以外は、前記実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

【0353】

(実施例 10)

混練工程に供する原料中におけるポリエステル A の含有量 80 重量部、ポリエステル B の含有量 20 重量部とし、さらに外添工程で加える外添剤として、正帯電性シリカ（平均粒径：40 nm）を添加した以外は、前記実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。なお、正帯電性シリカとしては、アミノ基を有するシランカップリング剤（アミノシラン）を用いて負帯電性シリカに表面処理（疎水化処理）を施すことにより得られたものを用いた。

【0354】

(比較例 1)

ポリエステル A の代わりに、ポリエステル A' を用いて、混練工程に供する原料中におけるポリエステル A' の含有量 80 重量部、ポリエステル C の含有量 20 重量部以外は、前記実施例 4 と同様にして、トナーを製造した。

【0355】

(比較例 2)

混練工程に供する原料中におけるポリエステル A' の含有量 80 重量部、ポリエステル B の含有量 20 重量部、さらにカルナウバワックスの含有量 4 重量部とした以外は、前記実施例 5 と同様にしてトナーを製造した。

【0356】

(比較例 3)

カルナウバワックスの代わりに、酸化ポリエチレンワックスを用いて、混練工程に供する原料中におけるポリエステル A' の含有量 80 重量部、ポリエステル

Bの含有量20重量部、および酸化ポリエチレンワックスの含有量3重量部とした以外は、前記比較例2と同様にして、トナーを製造した。

【0357】

(比較例4)

ポリエステルA:80重量部、ポリエステルB:20重量部の代わりに、ポリエステルA:100重量部を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

【0358】

(比較例5)

ポリエステルA:80重量部、ポリエステルB:20重量部の代わりに、ポリエステルB:100重量部を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

【0359】

(比較例6)

ポリエステルA:80重量部、ポリエステルB:20重量部の代わりに、ポリエステルA':100重量部を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

【0360】

(比較例7)

ポリエステルBの代わりに、ポリエステルDを用いて、混練工程に供する原料中におけるポリエステルDの含有量20重量部とした以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

【0361】

前記各実施例および各比較例のトナーについて、構成成分を表1に示し、トナーの平均粒径、平均円形度R、酸価、トナー中における結晶の平均長さ、外添剤の被覆率、およびルチルアナターゼ型の酸化チタンの遊離率を表2にまとめて示した。なお、表中、ポリエステルA、ポリエステルA'、ポリエステルB、ポリエステルC、ポリエステルDは、それぞれ、PES-A、PES-A'、PES-B、PES-C、PES-Dで示し、帯電制御剤は、CCAで示し、また、ワ

ックスとしてのカルナウバワックス、酸化ポリエチレンは、それぞれ、KW、PEで示した。

【0362】

また、各実施例および各比較例のトナーについて、 $\Delta t = 0.05$ [秒]、トナーの0.01秒での緩和弾性率 G を初期緩和弾性率 $G(0.01)$ [Pa]とし、さらに、トナーの Δt 秒での緩和弾性率 $G(\Delta t)$ [Pa]としたときの、 $G(0.01)$ [Pa]と $G(\Delta t)$ [Pa]との比、 $G(0.01)/G(\Delta t)$ を以下のようにして求めた。

【0363】

まず、トナー約1gを平行プレートにはさみ、過熱溶融させ、高さ1.0～2.0mmに調製した。このようにして得られたサンプルを、ARES粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）を用いて、応力緩和測定モードにより、下記測定条件で粘弾性測定を行った。

- ・測定温度：150℃、
- ・歪印加量：線径領域における最大歪み
- ・ジオメトリー：平行プレート（25mm径）

【0364】

上記のような測定により、初期緩和弾性率（0.01秒での緩和弾性率）： $G(0.01)$ [Pa]、 $\Delta t = 0.05$ 秒での緩和弾性率： $G(\Delta t)$ [Pa]を求めた。これらの結果から得られる $G(0.01)/G(\Delta t)$ の値を表2にあわせて示す。

【0365】

【表 1】

表 1

	非晶性 PES		ブロック PES		その他の PES		着色剤 含有量 [重量部]	CCA	ワックス		外添剤			
	種類	含有量 [重量部]	種類	含有量 [重量部]	種類	含有量 [重量部]			種類	含有量 [重量部]	トナー製造用粉末 100 重量部に対する			
											含有量 [重量部]	酸価70% 型の 小粒径 シカ	大粒径 シカ	正常電性 シカ
実施例1	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
実施例2	PES-A	95	PES-B	5	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
実施例3	PES-A	60	PES-B	40	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
実施例4	PES-A	80	PES-C	20	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
実施例5	PES-A'	30	PES-B	70	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
実施例6	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	1	1	1	0.5	—
実施例7	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	3	1	1	0.5	—
実施例8	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	PE	3	1	1	0.5	—
実施例9	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	2	—	1	0.5	—
実施例10	PES-A	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	2	1	—	0.5	1
比較例1	PES-A'	80	PES-C	20	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
比較例2	PES-A'	80	PES-B	20	—	—	6	1	KW	4	1	1	0.5	—
比較例3	PES-A'	80	PES-B	20	—	—	6	1	PE	3	1	1	0.5	—
比較例4	PES-A	100	PES-B	—	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
比較例5	—	—	PES-B	100	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
比較例6	PES-A'	100	—	—	—	—	6	1	KW	2	1	1	0.5	—
比較例7	PES-A	80	—	—	PES-D	20	6	1	KW	2	1	1	0.5	—

【0366】

【表 2】

表 2

	トナーの酸価	トナーの平均粒径 [μm]	トナーの 平均円形度R	結晶の平均長さ [nm]	外添剤の被覆率 [%]	リチウムイオン型 酸化チタンの遊離率 [wt %]	G(0.01)/G(Δ t)
実施例1	0.8	7.5	0.96	500	160	1.2	2.8
実施例2	0.8	7.5	0.97	300	160	1.5	6.5
実施例3	0.8	7.5	0.96	600	160	1.2	2.6
実施例4	5.2	7.5	0.96	500	160	1.3	5.2
実施例5	7.8	7.5	0.95	700	160	2.3	2.3
実施例6	0.8	7.5	0.96	500	160	1.5	2.8
実施例7	0.8	7.5	0.96	500	160	1.6	2.9
実施例8	2.0	7.5	0.96	500	160	1.5	3.0
実施例9	0.3	7.5	0.96	500	110	1.6	2.8
実施例10	0.3	7.5	0.96	500	190	1.1	2.8
比較例1	26	7.5	0.96	500	160	1.8	5.2
比較例2	22	7.5	0.96	500	160	1.9	3.2
比較例3	24	7.5	0.96	500	160	2.1	3.3
比較例4	0.8	7.5	0.98	0	160	2.2	9.5
比較例5	0.7	7.5	0.95	1000	160	1.5	9.5
比較例6	26	7.5	0.98	0	160	2.1	9.4
比較例7	0.8	7.5	0.95	3000	160	2.0	7.8

【0367】

[3] 評価

以上のようにして得られた各トナーについて、定着良好域、現像耐久性、保存

性、帯電特性、転写効率、透明性の評価を行った。

【0368】

[3.1] 定着良好域

まず、前述した図7～図14、図17に示すような定着装置を作製した。この定着装置では、トナーがニップ部を通過するのに要する時間 Δt を0.05秒に設定した。この定着装置を用いて図5、図6に示すような画像形成装置（カラープリンタ）を作製した。この画像形成装置を用いて、未定着の画像サンプルを採取し、当該画像形成装置の定着装置で、以下のような試験を実施した。なお、採取するサンプルのベタは付着量を0.40～0.50 mg/cm²に調整した。

【0369】

画像形成装置を構成する定着装置の定着ローラの表面温度を所定温度に設定した状態で、未定着のトナー像が転写された用紙（セイコーエプソン社製、上質普通紙）を、定着装置の内部に導入することにより、トナー像を用紙に定着させ、定着後におけるオフセットの発生の有無を目視で確認した。

【0370】

同様に、定着ローラの表面の設定温度を130～190℃の範囲で順次変更していき、各温度でのオフセットの発生の有無を確認し、オフセットが発生しなかった温度範囲を、「定着良好域」として求め、以下の3段階の基準に従い評価した。

◎：「定着良好域」の幅が60℃以上である。

○：「定着良好域」の幅が35℃以上60℃未満である。

×：「定着良好域」の幅が35℃未満である。

【0371】

[3.2] 現像耐久性

前記[3.1]で用いた画像形成装置の現像装置にトナーを30gセットした後、無補給でエージングを行い、現像ローラへのフィルミングが発生するまでの時間を測定し、以下の3段階の基準に従い評価した。

◎：エージング開始後、120分以上経過しても、フィルミング発生は認められなかった。

○：エージング開始後、60～120分でフィルミングが発生。

×：エージング開始後、60分未満でフィルミングが発生。

【0372】

〔3. 3〕 保存性

各実施例および各比較例のトナーを、それぞれ10gずつサンプル瓶に入れ、50℃の恒温槽内に48時間放置した後、固まり（凝集）の有無を目視で確認し、以下の3段階の基準に従い評価した。

◎：固まり（凝集）の存在が全く認められなかった。

△：小さい固まり（凝集）がわずかに認められた。

×：固まり（凝集）がはっきりと認められた。

【0373】

〔3. 4〕 帯電特性

前記〔3. 1〕で用いた画像形成装置において、印字途中で画像形成装置を停止させ、カートリッジを取り外し、粉黛帯電量分布測定装置（ホソカワミクロン社製、E-spart analyzer）を用いて、帯電量分布を測定し、その結果から、帯電量および逆帯電量としてプラス帯電量を求めた。

【0374】

帯電量については、室温条件（25℃湿度45％）での初期帯電量、1000枚印字後（1K後）の帯電量、および高温高湿条件下（30℃湿度85％）での帯電量について求めた。

【0375】

1000枚印字後（1K後）の帯電量については、以下の4段階の基準に従い評価した。

◎：初期帯電量からの変化量が $0.5\mu\text{C/g}$ 未満。

○：初期帯電量からの変化量（絶対値）が $1\mu\text{C/g}$ 未満。

△：初期帯電量からの変化量（絶対値）が $1\mu\text{C/g}$ 以上 $3\mu\text{C/g}$ 未満。

×：初期帯電量からの変化量（絶対値）が $3\mu\text{C/g}$ 以上。

【0376】

また、逆帯電性のトナーについては、全トナー量に対する存在比率を求め、逆

帯電性のトナーの存在比率が 3 w t % 未満の場合は○、逆帯電性のトナーの存在比率が 3 w t % 以上の場合は×とした。

【0377】

〔3. 5〕 転写効率

前記〔3. 1〕で用いた画像形成装置を用いて、以下のように評価した。

【0378】

感光体（像担持体）への現像工程直後（転写前）の感光体上のトナーと、転写後（印刷後）の感光体上のトナーとを、別々のテープを用いて採取し、それぞれの重量を測定した。転写前の感光体上のトナー重量を W_b [g]、転写後の感光体上のトナー重量を W_a [g] としたとき、 $(W_b - W_a) \times 100 / W_b$ として求められる値を、転写効率とした。

【0379】

〔3. 6〕 透明性

まず、微量のトナーを 2 枚のスライドガラス間に挿し込み、ホットプレート上で熔融させ、その後、徐冷した。トナーを構成する樹脂が完全に固化するまで放置し、その後、HAZEメーター（日本電色工業社製、MODEL 1001DP）でHAZE値を測定し、以下の 2 段階の基準に従い評価した。HAZE値は、拡散透過率を全透過率で除した値であり、トナー中の各成分の分散性が良い程、この値は小さくなる。

○：HAZE値が 50 未満。

×：HAZE値が 50 以上。

これらの結果を表 3 にまとめて示した。

【0380】

【表 3】

表 3

	定着良好域		現像耐久性	保存性	帯電特性					転写効率 [%]	透明性
	[°C]				初期帯電量 [$\mu\text{C/g}$]	1 K 後帯電量	高温高湿下 (30°C 湿度 85%) での帯電量 [$\mu\text{C/g}$]	逆帯電量	逆帯電性ト・存 在比率 [wt %]		
実施例 1	130-190	◎	◎	◎	-12	◎	-12	○	1.5	98	○
実施例 2	130-180	○	○	◎	-11	◎	-11	○	1.6	98	○
実施例 3	140-180	○	◎	◎	-12	◎	-12	○	1.3	98	○
実施例 4	130-190	◎	◎	◎	-18	○	-16	○	1.6	98	○
実施例 5	150-200	○	○	◎	-23	○	-18	○	1.5	98	○
実施例 6	130-180	○	◎	◎	-13	◎	-13	○	1.6	98	○
実施例 7	130-200	◎	○	◎	-11	○	-11	○	1.5	98	○
実施例 8	130-190	◎	○	◎	-14	○	-13	○	1.3	98	○
実施例 9	130-190	◎	○	◎	-15	◎	-15	○	2.2	97	○
実施例 10	130-190	◎	◎	◎	-15	◎	-15	○	1.1	99	○
比較例 1	120-180	◎	○	◎	-28	○	-9	○	1.8	97	○
比較例 2	120-180	◎	○	◎	-26	○	-8	○	2.3	97	○
比較例 3	120-180	◎	○	◎	-27	○	-7	○	2.8	97	○
比較例 4	120-150	×	×	×	-11	×	-10	×	5.2	97	○
比較例 5	140-160	×	○	◎	-15	○	-14	○	2.8	98	×
比較例 6	120-140	×	×	×	-18	×	-8	×	5.6	97	○
比較例 7	140-170	×	×	△	-11	×	-10	×	3.5	97	×

【0381】

表3から明らかなように、本発明のトナーは、いずれも、現像耐久性に優れ、幅広い温度領域で、優れた定着性、帯電特性を発揮するものであった。また、本発明のトナーは、保存性にも優れていた。特に本発明のトナーでは、転写効率、透明性を保持しつつ、優れた現像耐久性、定着性、保存性、帯電特性を発揮するものであった。また、好ましい組成のポリエステル系樹脂や、トナーの酸価等が好ましい範囲のトナーでは、極めて良好な結果が得られた。

【0382】

これに対して、比較例のトナーでは、十分な特性が得られなかった。

特に、トナーの酸価が8.0 KOHmg/gよりも高い比較例1～3のトナーは、高温高湿下での帯電量低下が著しく激しかった。

【0383】

また、ブロックポリエステルを含まない比較例4、6のトナーは、機械的ストレスに弱く、現像耐久性が特に劣っていた。

【0384】

また、非晶性ポリエステルを含まない比較例5のトナーは、定着強度が弱く、定着性に劣っていた。

【0385】

また、ブロックポリエステルを用いず、非晶性ポリエステルと、結晶性の高いポリエステルDとを併用した比較例7のトナーは、樹脂同士の相溶性に劣り、相分離が発生しており、定着性と耐久性が特に劣っていた。

【0386】

また、着色剤として、キナクリドン(P. R. 122)に代わり、銅フタロシアニン顔料、ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントイエロー93、カーボンブラックを用いた以外は、前記各実施例および前記各比較例と同様にして、トナーを作製し、これらの各トナーについても前記と同様の評価を行った。その結果、前記各実施例および前記各比較例と同様の結果が得られた。

【0387】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、機械的ストレスに強く（十分な物理的安定性を有し）、かつ、幅広い温度領域で十分な定着性（定着強度）を確保することが可能なトナーを提供することができ、また、当該トナーを好適に適用できる定着装置、画像形成装置を提供することができる。

【0388】

また、本発明によれば、優れた帯電特性と、優れた環境特性（特に、耐湿性）の両方を兼ね備えたトナーを提供することができる。

【0389】

このような効果は、ブロックポリエステルの組成（例えば、構成モノマー、平均分子量、結晶性ブロックの存在比等）、非晶性ポリエステルの組成（例えば、構成モノマー、平均分子量等）や、ブロックポリエステルと非晶性ポリエステルとの配合比、トナーの酸価等を調整することにより、さらに優れたものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のトナーの製造方法に用いる混練機、冷却機の構成の一例を模式的に示す縦断面図である。

【図2】 ブロックポリエステルについて示差走査熱量分析を行ったときに得られる、ブロックポリエステルの融点付近での示差走査熱量分析曲線のモデル図である。

【図3】 軟化点解析用フローチャートである。

【図4】 トナー中に含まれるトナー粒子から遊離したルチルアナターゼ型の酸化チタンの量を測定する方法を説明するための図である。

【図5】 本発明の画像形成装置の好適な実施形態を示す全体構成図である。

【図6】 図5の画像形成装置が有する現像装置の断面図である。

【図7】 図5の画像形成装置に用いられる本発明の定着装置の詳細構造を示し、一部破断面を示す斜視図である。

【図8】 図7の定着装置の要部断面図である。

【図9】 図7の定着装置を構成する剥離部材の斜視図である。

【図10】 図7の定着装置を構成する剥離部材の取付状態を示す側面図である。

【図11】 図7の定着装置を上面から見た正面図である。

【図12】 ニップ部の出口における接線に対する、剥離部材の配置角度を説明するための模式図である。

【図13】 定着ローラ、加圧ローラの形状と、ニップ部の形状を模式的に示す図である。

【図14】 図13(a)のX-X線における断面図である。

【図15】 定着ローラ、加圧ローラの形状と、ニップ部の形状を模式的に示す図である。

【図16】 図15(a)のY-Y線における断面図である。

【図17】 定着ローラと、剥離部材とのギャップを説明するための断面図である。

【符号の説明】

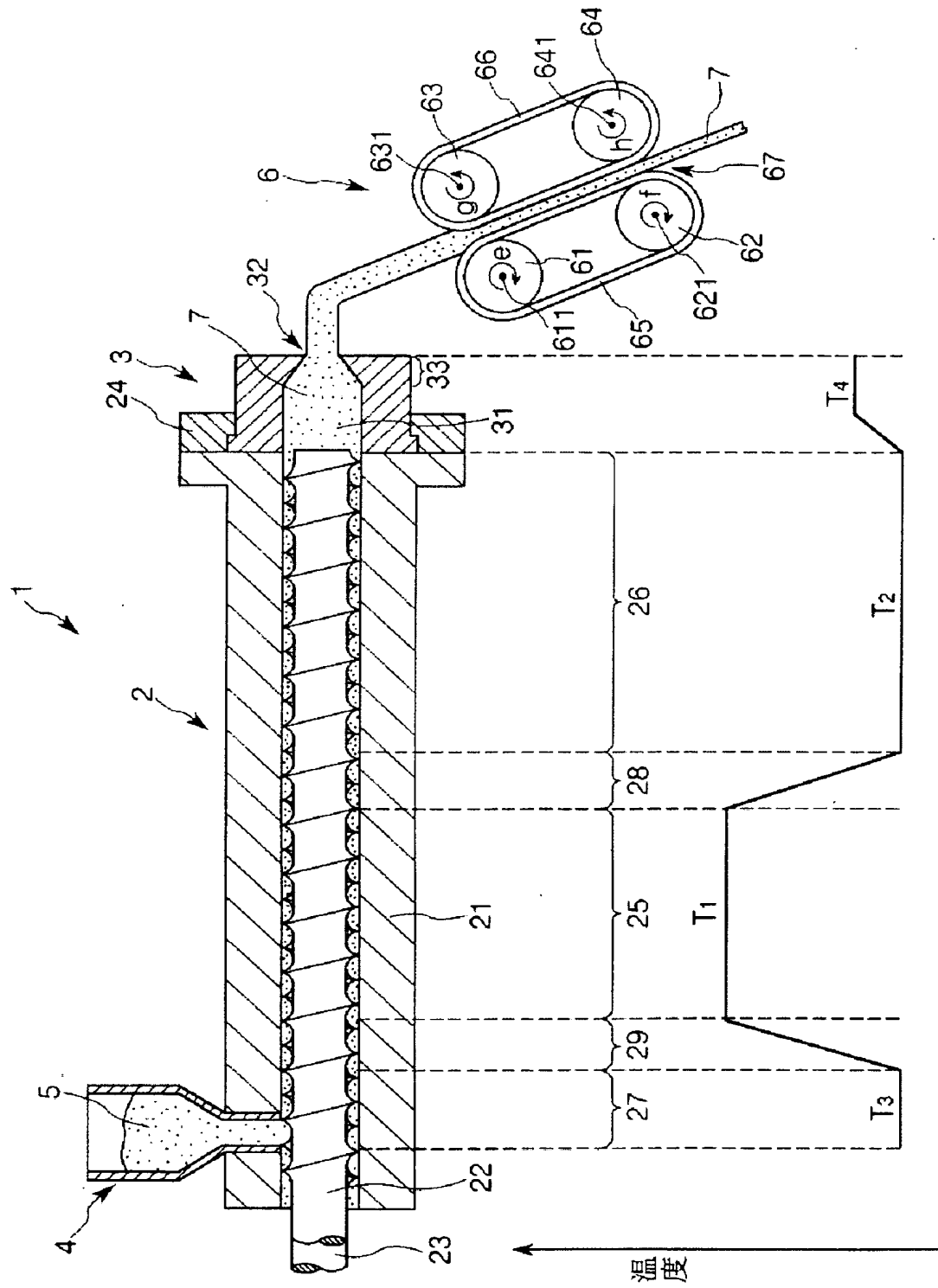
1……混練機 2……プロセス部 21……バレル 22、23……スクリュ
ー 24……固定部材 25……第1の領域 26……第2の領域 27……第
3領域 28、29……温度移行領域 3……ヘッド部 31……内部空間 3
2……押出口 33……横断面積漸減部 4……フィーダー 5……原料 6…
…冷却機 61、62、63、64……ロール 611、621、631、64
1……回転軸 65、66……ベルト 67……排出部 7……混練物 10…
…画像形成装置 20……装置本体 30……像担持体 40……帯電装置 5
0……露光装置 60……ロータリー現像装置 600……支持フレーム 60
1……ハウジング 603……供給ローラ 604……現像ローラ 605……
規制ブレード 605a……板状部材 605b……弾性部材 60Y……イエ
ロー用現像装置 60M……マゼンタ用現像装置 60C……シアン用現像装置
60K……ブラック用現像装置 70……中間転写装置 90……駆動ローラ
100……従動ローラ 110……中間転写ベルト 120……一次転写ロー
ラ 130……転写ベルトクリーナ 140……二次転写ローラ 150……給
紙カセット 160……ピックアップローラ 170……記録媒体搬送経路 1

90……定着装置 200……排紙トレイ 210……定着ローラ（加熱定着部材） 210a……熱源 210b……筒体 210c……弾性層 210d……回転軸 220……加圧ローラ（加圧部材） 220b……筒体 220c……弾性層 220d……回転軸 230……両面印刷用搬送路 240……ハウジング 250……軸受 260……加圧レバー 270……加圧スプリング 280……駆動ギヤ 290……支持軸 300……支持軸 310……剥離部材 310a……剥離部 310b……折曲部 310c……支持片 310d……嵌合穴 310e……ガイド部 310f……先端部 320……剥離部材 320a……剥離部 320e……ガイド部 330……スプリング 340……定着ニップ部 341……ニップ出口 500……記録媒体 T……トナー S……接線 G1……ギャップ G2……ギャップ

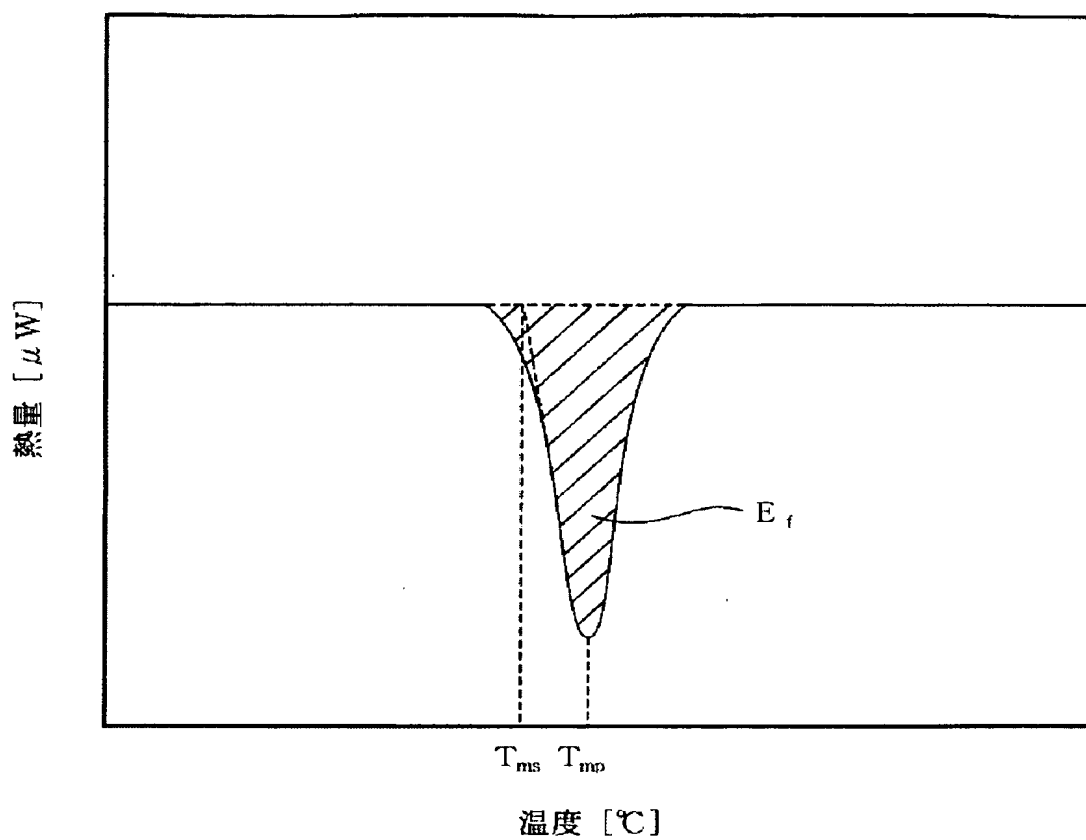
【書類名】

図面

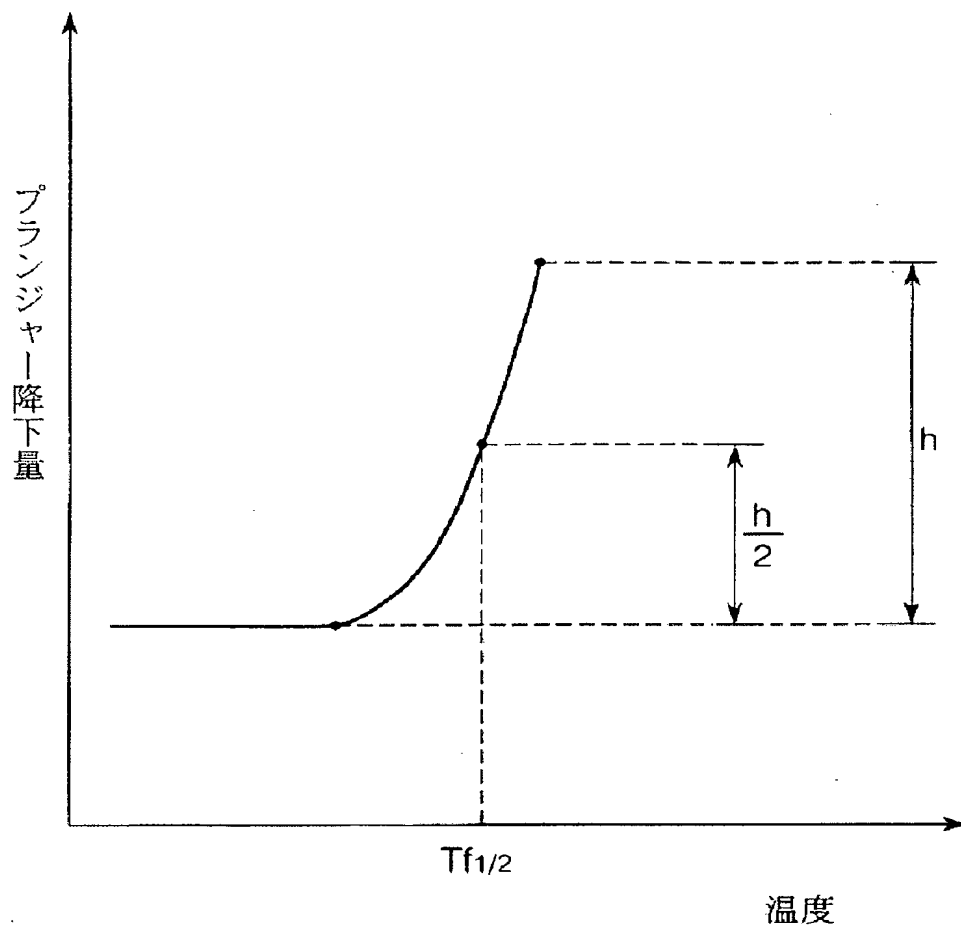
【図 1】



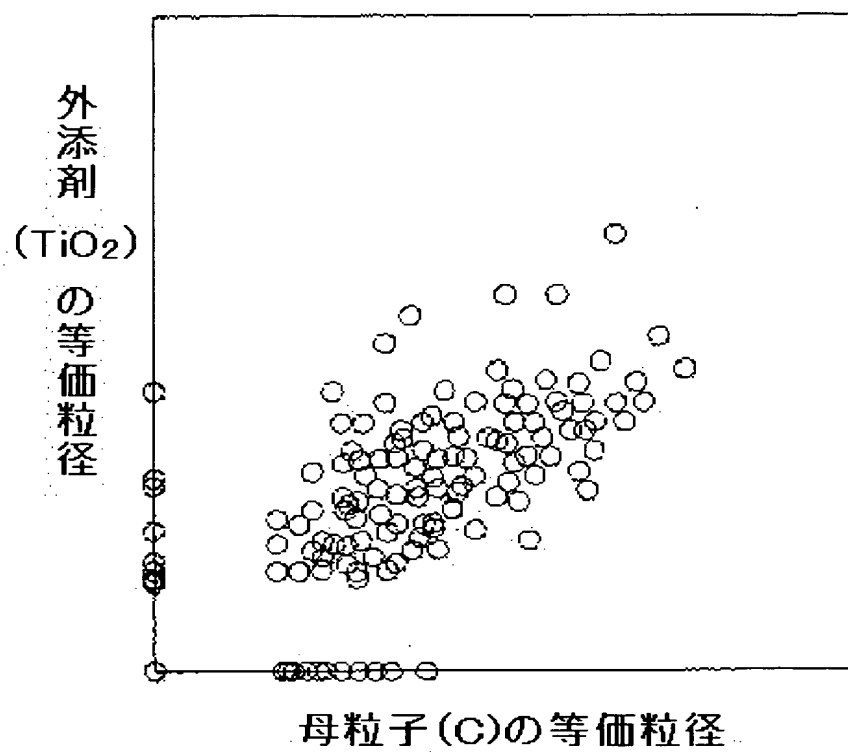
【図 2】



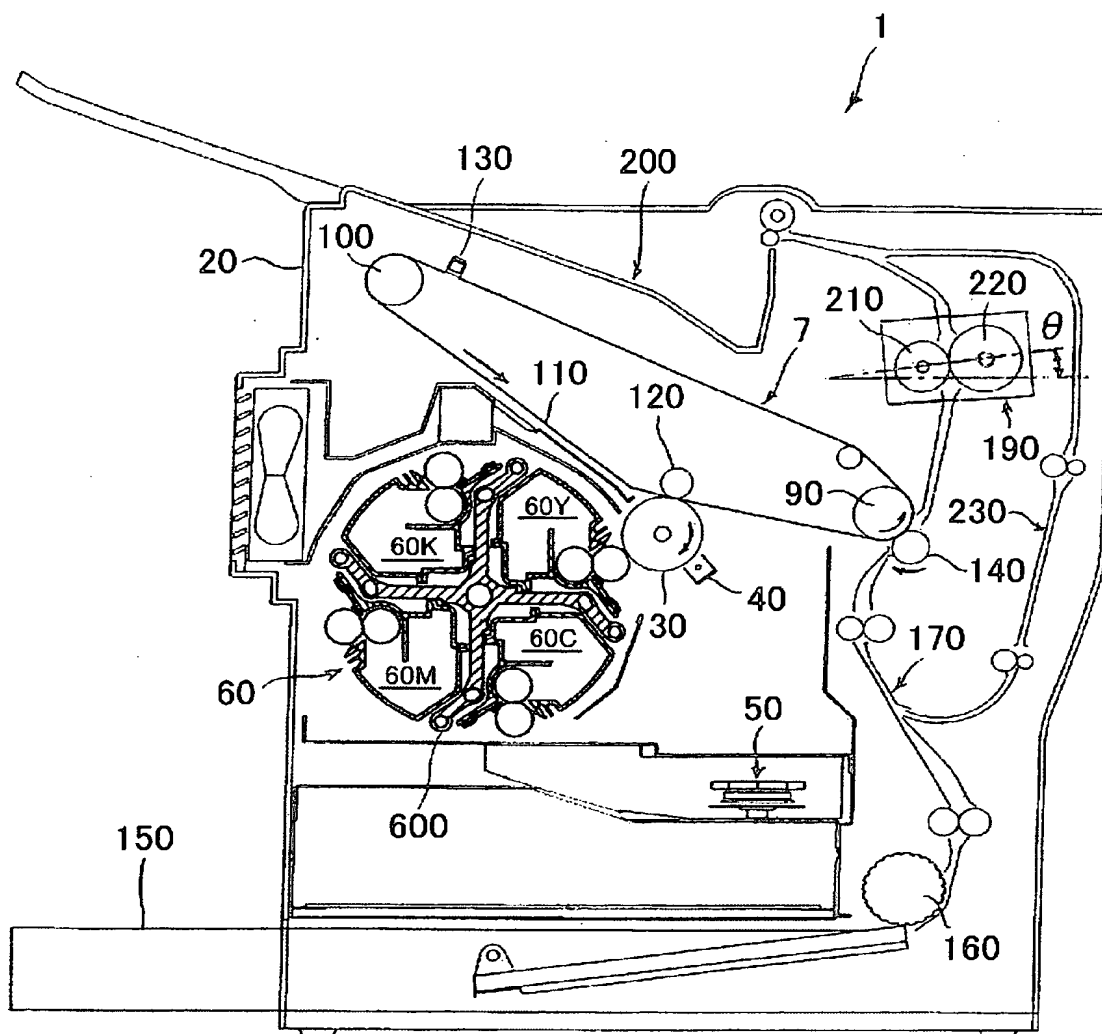
【図 3】



【図 4】

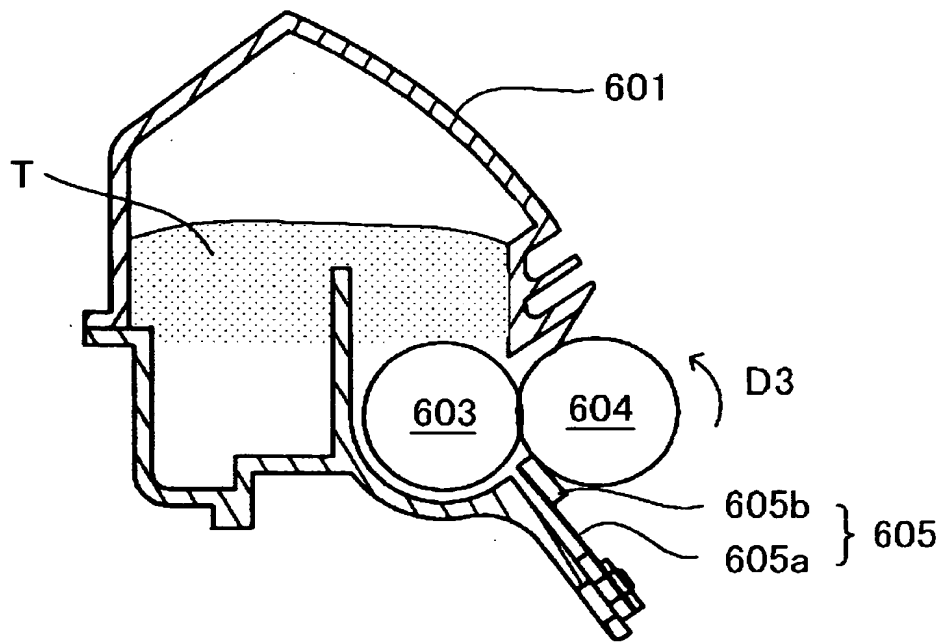


【図 5】

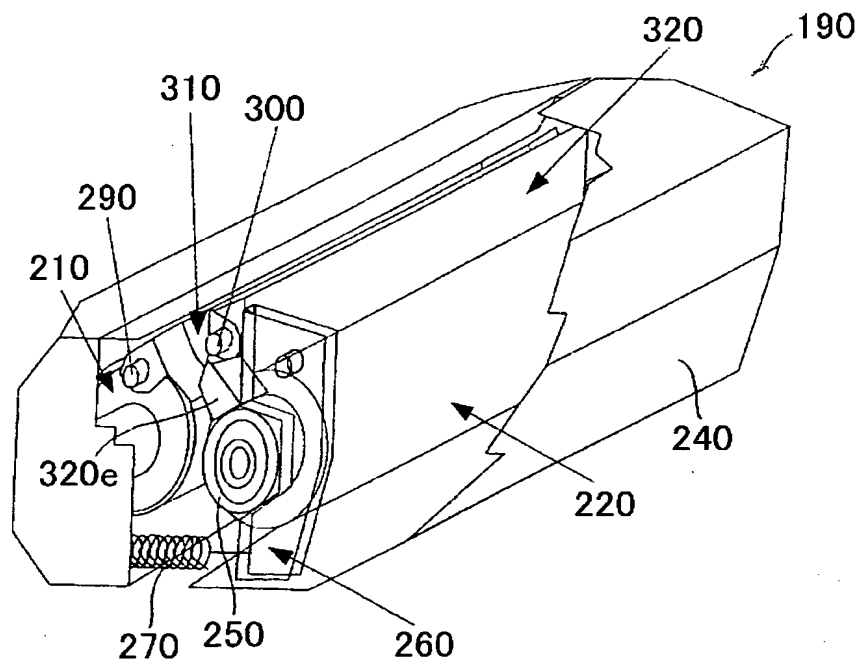


【図 6】

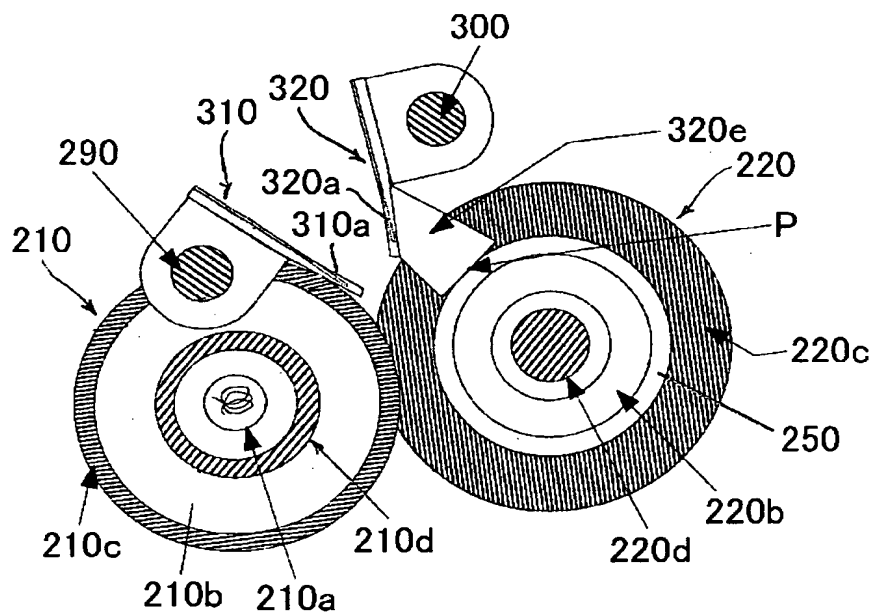
60K (60C, 60M, 60Y)



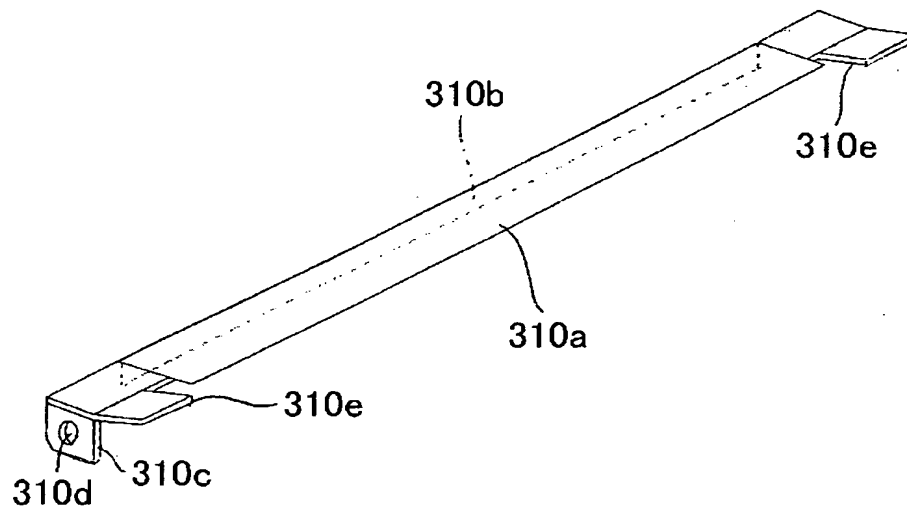
【図 7】



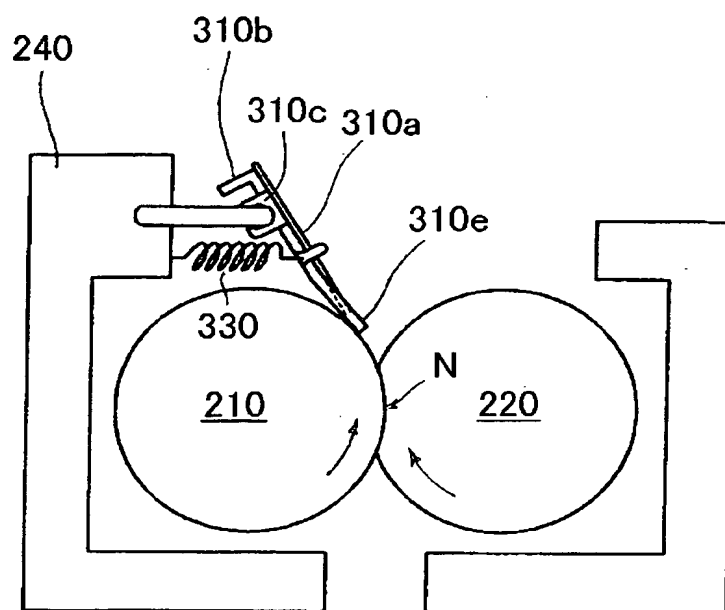
【図 8】



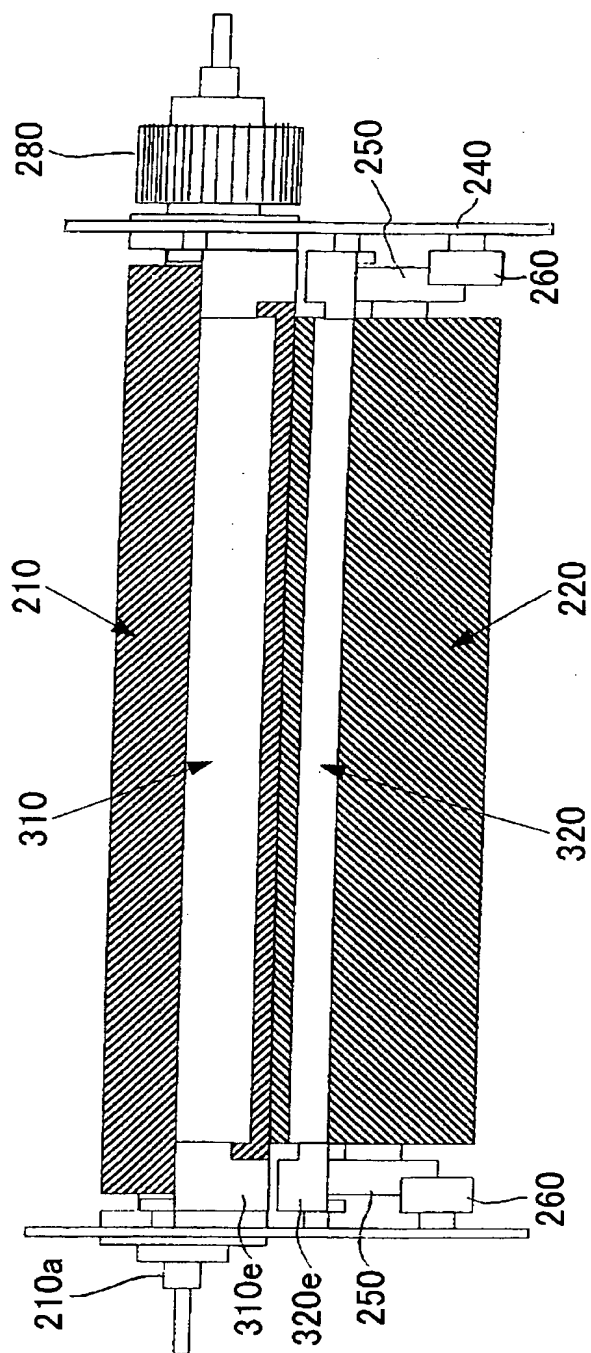
【図 9】



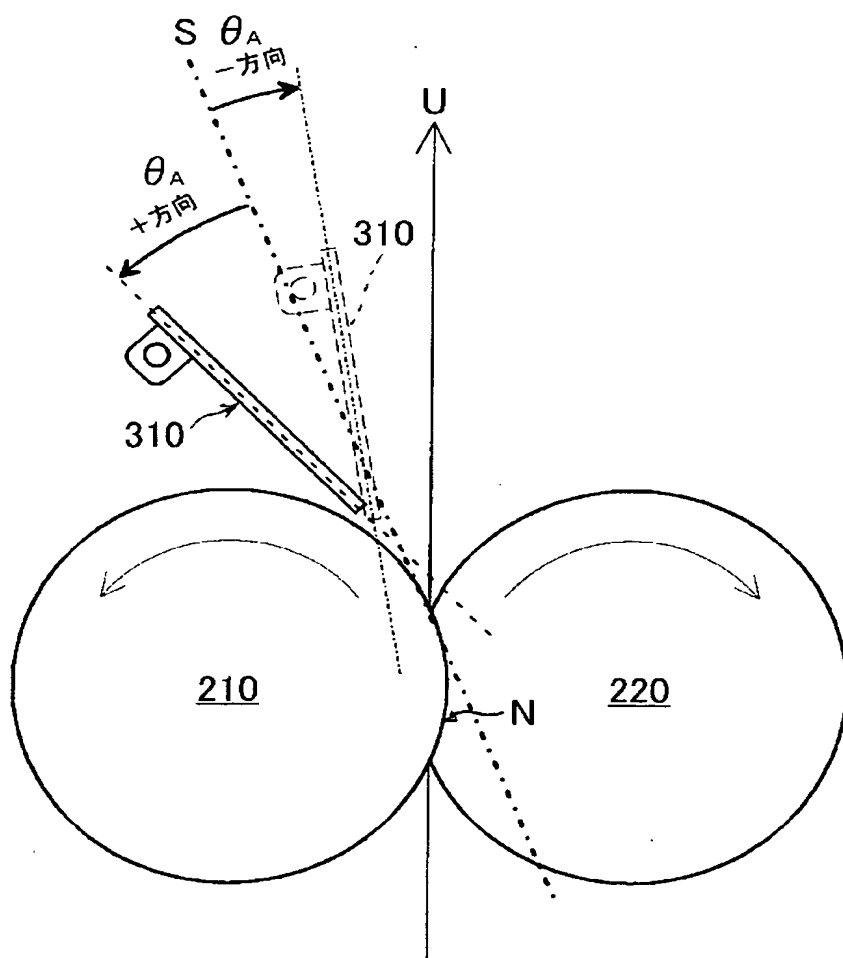
【図 10】



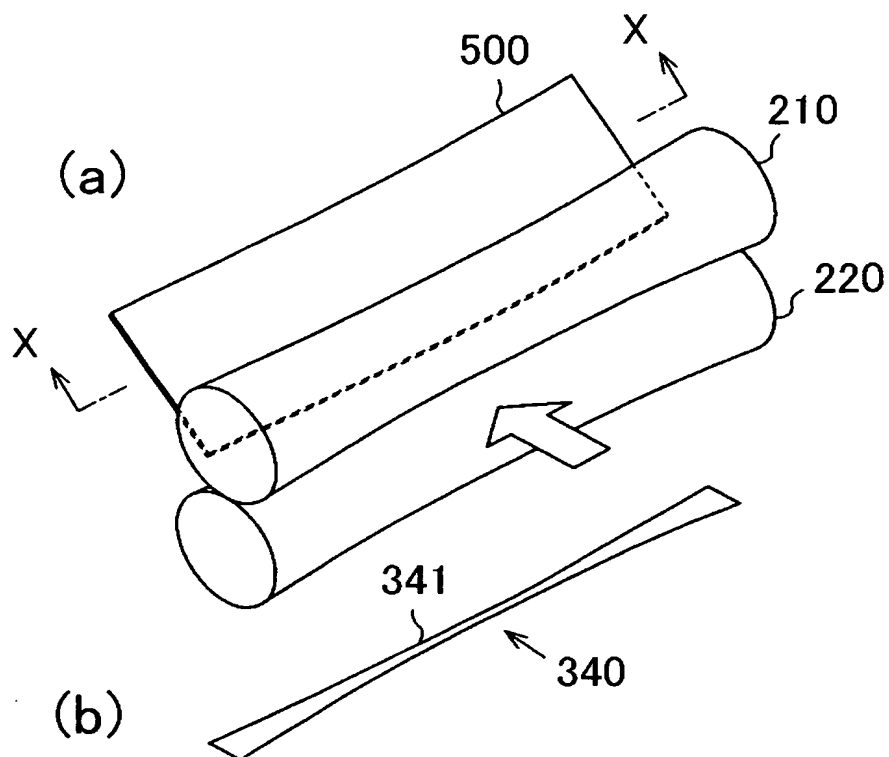
【図 11】



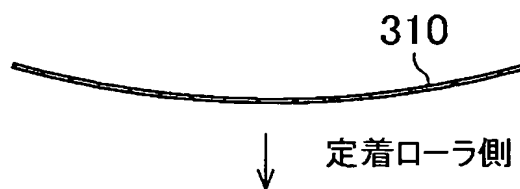
【図 12】



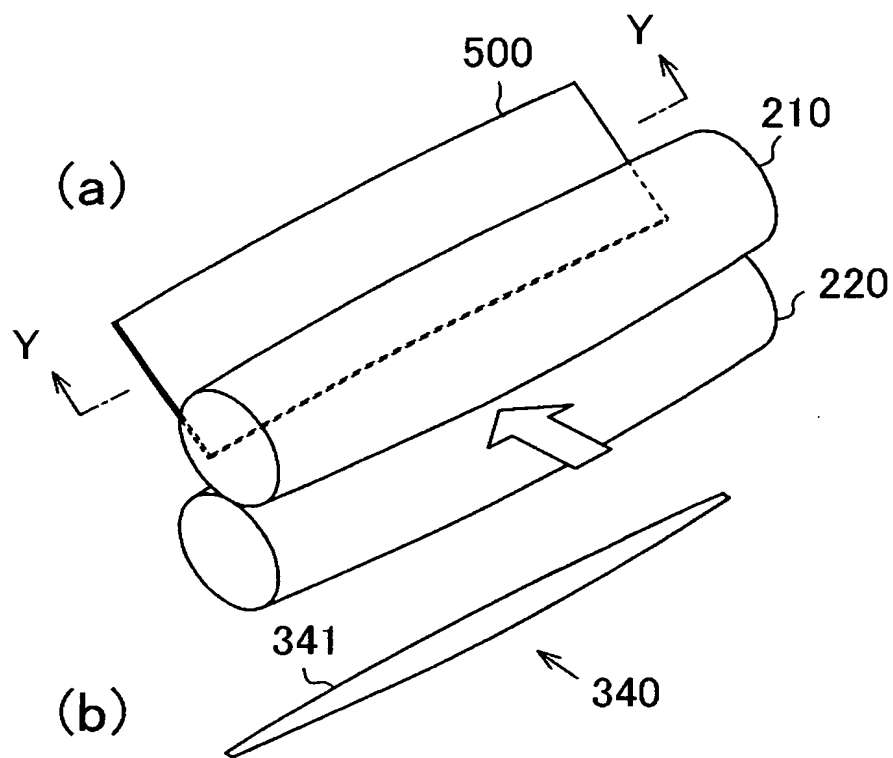
【図 13】



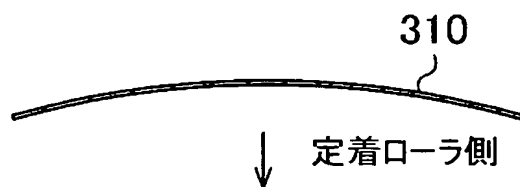
【図 14】



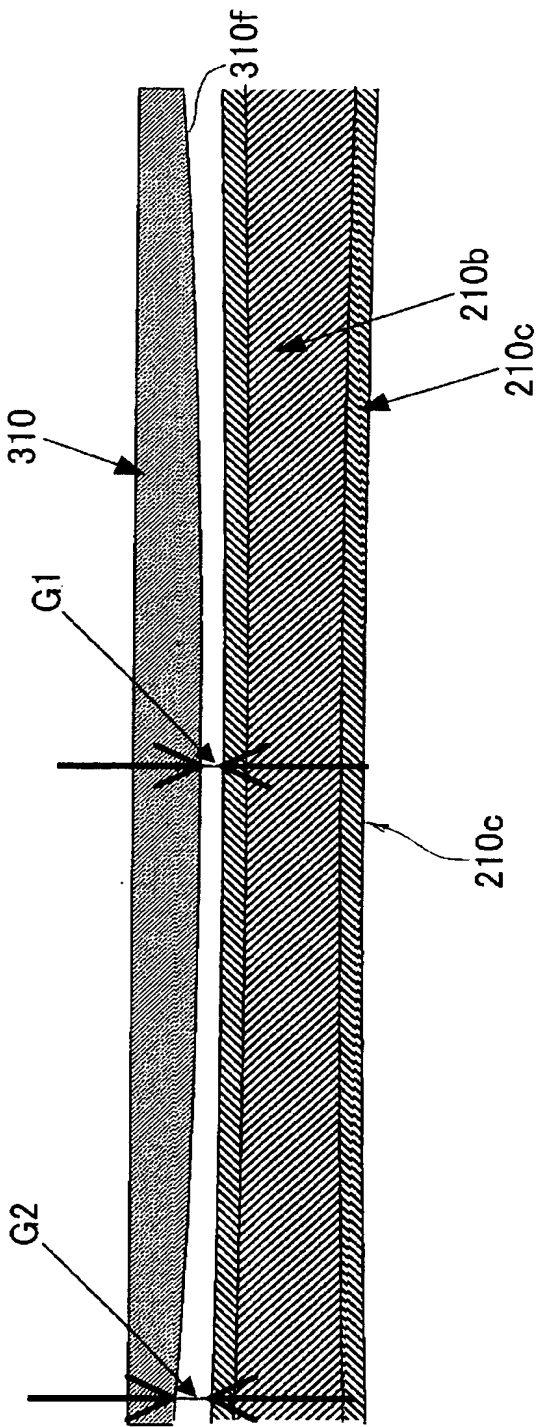
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 機械的ストレスに強く、かつ、幅広い温度領域で十分な定着性を確保することが可能なトナーを提供すること、また、当該トナーを好適に適用できる定着装置、画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 本発明のトナーは、樹脂成分が主としてポリエステル系樹脂で構成され、酸価が 8.0 KOHmg/g 以下のものである。ポリエステル系樹脂は、主としてブロック共重合体で構成されたブロックポリエステルと、ブロックポリエステルより結晶性の低い非晶性ポリエステルとを含む。ブロックポリエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分とを縮合してなる結晶性ブロックと、該結晶性ブロックより結晶性の低い非晶性ブロックとを有するものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 5 1 8 8
受付番号	5 0 2 0 1 5 7 5 4 5 9
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 0 5 1 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社